



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO JOÃO DEL-REI

CAMPUS ALTO PARAÓPEBA

Programa de Pós-Graduação em Tecnologias para o Desenvolvimento Sustentável

DÉBORA GUIMARÃES DE OLIVEIRA

**ESTUDO DA APLICAÇÃO DO BIOCARVÃO DE SERRAGEM NA
ADSORÇÃO E DEGRADAÇÃO DE PROPRANOLOL PRESENTE
EM EFLUENTES AQUOSOS**

Ouro Branco - MG

2013

VISIT...

LANZAROTE
Caliente.COM

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO JOÃO DEL-REI

CAMPUS ALTO PARAÓPEBA

Programa de Pós-Graduação em Tecnologias para o Desenvolvimento Sustentável

DÉBORA GUIMARÃES DE OLIVEIRA

**ESTUDO DA APLICAÇÃO DO BIOCARVÃO DE SERRAGEM NA
ADSORÇÃO E DEGRADAÇÃO DE PROPRANOLOL PRESENTE
EM EFLUENTES AQUOSOS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologias para o Desenvolvimento Sustentável da Universidade Federal de São João del-Rei, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Tecnologias para o Desenvolvimento Sustentável – Linha de Pesquisa: Processos e produtos para redução de impactos ambientais.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Ana Cláudia Bernardes Silva

Colaboradora: Prof^a. Dr^a. Ana Paula Fonseca Maia de Urzedo

Ouro Branco - MG

2013

Ficha catalográfica elaborada pelo Setor de Processamento Técnico da Divisão de Biblioteca da UFSJ

Oliveira, Débora Guimarães
048e Estudo da aplicação do biocarvão de serragem na adsorção e degradação de propranolol
presente em efluentes aquosos [manuscrito] / Débora Guimarães de Oliveira . – 2014.
43f. : il.

Orientador: Ana Cláudia Bernardes Silva.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de São João del-Rei. Mestrado em Tecnologias
para o Desenvolvimento Sustentável.

1. Água - Poluição - Teses 2. Contaminação - Teses 3. Propranolol - Teses 4. Adsorção - Teses
5. Processos químicos - Teses 6. Controle de poluição - Teses I. Silva, Ana Cláudia Bernardes
(orientador) II. Universidade Federal de São João del- Rei. Mestrado em Tecnologias para o
Desenvolvimento Sustentável III. Título

CDU: 628.39

Débora Guimarães de Oliveira

**ESTUDO DA APLICAÇÃO DO BIOCARVÃO DE SERRAGEM NA
ADSORÇÃO E DEGRADAÇÃO DO PROPRANOLOL PRESENTE
EM EFLUENTES AQUOSOS**


Prof.ª Dr.ª Ana Cláudia Bernardes Silva - Orientadora
Universidade Federal de São João del-Rei (UFSJ)
Prof. Dr. Dane Tadeu Cestaroli - Membro Titular
Universidade Federal de São João del-Rei (UFSJ)
Prof. Dr. Fabiano Magalhães - Membro Titular
Universidade Federal de Lavras (UFLA)

Ouro Branco, 26 de fevereiro de 2014.

Dedico

*À minha mãe Maria Aparecida,
a meu pai Esmeraldo
e à minha irmã Daiane.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus por iluminar meus passos a cada dia nesses dois anos de estudo, trabalho e dedicação. Muito obrigada por sempre me escutar nos bons e difíceis momentos e permitir o alcance desta graça.

À minha mãe: Maria Aparecida; ao meu pai: Esmeraldo; e à minha irmã: Daiane, pelo apoio e incentivo. Vocês são a minha base, amo muito vocês!

Ao meu namorado Ezequiel, pelo companherismo, confiança e amor de todos os dias.

À todos os meus familiares, em especial à minha tia Maria Auxiliadora e meu tio Oswaldo.

À minha orientadora Prof(a). Dr(a). Ana Cláudia Bernardes Silva e co-orientadora Prof(a). Dr(a). Ana Paula Fonseca Maia de Urzedo pela paciência, boa vontade e incentivo. Só tenho a agradecer por pessoas maravilhosas como vocês estarem ao meu lado nesta jornada. Aprendi muito com a orientação de vocês, e com certeza o mais importante é a amizade que construímos.

À família de Ouro Branco: Antônio, Solange e Karina que me acolheu com muito amor, sempre prestativos e carinhosos.

Aos alunos de iniciação científica e meus amigos, que trabalharam e contribuíram muito para que este trabalho se realizasse: Amanda Milagres Maciel (Eng. Bioprocessos), Felliipe Herbert de Oliveira (Eng. Bioprocessos), Ludmila da Conceição Ferreira (Eng. Bioprocessos), Fernanda Ribeiro Lemos (Eng. Química), Jessica Lucas Gonçalves (Eng. Química), Larissa Fernandes Costa (Eng. Química), Felícia Maria Silva Moreira (Eng. Química).

Às minhas amigas e companheiras que dividiram a casa em Ouro Branco: Flávia, Tatiane e em especial à Thamyres minha prima-irmã. Durante este tempo formamos uma família! Vou sentir saudades.

Aos meus colegas de classe e amigos do mestrado: Ariadne, Aline, Rafael, José Paulo, Samyra, Celso, Fabrício, e em especial a Bárbara que me ajudou em alguns momentos no laboratório, e também com conselhos. Vou sentir saudades dos nossos encontros para descontração e conselhos Bárbara Dutra!

À todos os técnicos de laboratório do CAP-UFSJ. Cada um do seu jeitinho, sempre me deu atenção e ajudou nos momentos de aperto.

Aos porteiros da UFSJ, e a todos funcionários dos serviços gerais do CAP- UFSJ.

À todos os professores do mestrado que tive oportunidade de assistir suas aulas e adquirir mais conhecimentos e aprendizado. Em especial aos Professores Helvécio Totola e Dane Cestarolli, ao qual me orientaram na disciplina de estágio docência.

À coordenação e ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologias para o Desenvolvimento Sustentável, pelo atendimento e paciência sempre que necessário. Em especial às secretárias Liduína e Hyda.

À Capes pela bolsa concedida.

À FAPEMIG pelo apoio financeiro em apresentação de projetos em eventos.

À Melina e Rosângela, por me hospedarem em suas casas em Belo Horizonte com todo carinho, nos momentos em que precisei ir à UFMG para fazer algumas análises.

À todos os meus amigos que sempre torceram para a concretização deste trabalho.

À todos os professores e instituições abaixo, que forneceram as oportunidades de utilização de equipamentos e materiais para a realização do trabalho:

✓ Prof. Dr. Rochel Montero Lago (DQ – UFMG), e a todos os alunos de seu laboratório, os quais me receberam muito bem e ensinaram muito.

✓ Prof(a). Dr(a). Arilza de Oliveira Porto (DQ – UFMG);

- ✓ Prof. Dr. Rodinei Augusti (DQ – UFMG);
- ✓ Dr. José Domingos Ardisson (CDTN - Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear - UFMG);
- ✓ Dra. Regina Celi de Carvalho Costa- UFJF (DQ – UFJF);
- ✓ Prof. Dr. Luiz Fernando Cappa de Oliveira (DQ – UFJF);
- ✓ Prof. Dr. Ricardo Reis Soares (FEQ - UFU);
- ✓ Prof. Dr. Gustavo Fernandes Souza Andrade (DQ – UFJF);
- ✓ Prof. Dr. Fabiano Magalhães (DQ – UFLA)
- ✓ Prof. Dr. Dane Tadeu Cestarolli (CAP-UFSJ)
- ✓ Dra. Érica Gonçalves Gravina (CETEC)

À todos os colaboradores do CAP-UFSJ que de alguma forma contribuíram para a nossa pesquisa.

*“Agradeço todas as dificuldades que enfrentei; não fosse por elas, eu não teria saído do lugar.
As facilidades nos impedem de caminhar. Mesmo as críticas nos auxiliam muito.”*

Chico Xavier

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1. Fator de separação e tipo de isoterma.....	27
Tabela 2.2. Características do Propranolol.....	35
Tabela 4.1. Densidade, teor de cinzas e pH dos biocarvões.....	50
Tabela 4.2. pH e pH _{PCZ} dos biocarvões.....	53
Tabela 4.3. Resultados da análise de tamanho de partícula.....	54
Tabela 5.1. Resultados a partir da linearização dos modelos de Langmuir e Freundlich para adsorção do propranolol utilizando o biocarvão sem tratamento e tratado em HCl e 800°C.....	65
Tabela 7.1. Resultados dos testes de ecotoxicidade do propranolol e seus produtos de degradação.....	72

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1. Isotermas de adsorção.....	24
Figura 2.2. Isotermas de adsorção classificadas por Brunauer.....	24
Figura 2.3. Rotas de entrada de contaminantes emergentes em águas superficiais e subterrâneas.....	33
Figura 3.1. Curva de calibração típica da solução de propranolol 50 mg L ⁻¹	44
Figura 3.2. Esquema do processo de adsorção e processos oxidativos avançados.....	46
Figura 4.1. Avaliação do pH _{PCZ} para o biocarvão sem tratamento ácido.....	52
Figura 4.2. Avaliação do pH _{PCZ} para o biocarvão tratado em HCl concentrado.....	52
Figura 4.3. Avaliação do pH _{PCZ} para o biocarvão tratado em HCl concentrado e termicamente a 800 °C fluxo de N _{2(g)}	53
Figura 4.4. Termogramas dos biocarvões: atmosfera de nitrogênio N _{2(g)} , fluxo 50 mL L ⁻¹ , razão de aquecimento 10 °C min ⁻¹ , temperatura final de 900 °C.....	55
Figura 4.5. Espectros de infravermelho do biocarvão sem tratamento, tratado em HCl concentrado e também fisicamente a 800°C em fluxo de N _{2(g)}	57
Figura 5.1. Tempo de equilíbrio de adsorção do biocarvão sem tratamento ácido e do biocarvão tratado em HCl concentrado.....	59
Figura 5.2. Tempo de equilíbrio de adsorção do propranolol por biocarvão tratado em HCl concentrado e tratado termicamente em N _{2(g)} nas temperaturas de 200, 400, 600 e 800°C.....	62
Figura 5.3. Isoterma de adsorção do propranolol por biocarvão sem tratamento.....	63
Figura 5.4. Isoterma de adsorção do propranolol por biocarvão tratado em HCl concentrado e 800°C.....	63
Figura 5.5. Forma linearizada da isoterma de adsorção do propranolol: (a) pelo modelo de Langmuir (r ² = 0,99) e (b) pelo modelo de Freundlich (r ² = 0,93). Utilizando como adsorvente o biocarvão sem tratamento.....	64
Figura 5.6. Forma linearizada da isoterma de adsorção do propranolol: (a) pelo modelo de Langmuir (r ² = 0,98) e (b) pelo modelo de Freundlich (r ² = 0,96). Utilizando como adsorvente o biocarvão tratado em HCl concentrado e 800°C.....	64
Figura 6.1. Propranolol frente aos POAs em tempos de exposição de 30 min e 1h, após tempo de equilíbrio de adsorção de 1,5h por biocarvão.....	68

Figura 6.2. Degradação do propranolol sob ação dos POAs em tempos de exposição de 30 min e 1h sem o processo de adsorção.....	69
Figura 6.3. Análise de COT: 1- Solução de Propranolol , 2- Propranolol após degradação com H ₂ O ₂ /UV 30 min, 3- Após adsorção com Bioc. HCl concentrado, 4- Após adsorção com Bioc. HCl concentrado e H ₂ O ₂ /UV 30 min, 5- Após adsorção com Bioc. HCl concentrado t.t. 800 °C, 6- Após adsorção com Bioc. HCl concentrado t. t. 800 °C e H ₂ O ₂ /UV 30 min.....	70

SIMBOLOGIA

- ✓ POAs - Processos Oxidativos Avançados.
- ✓ ETEs - Estações de Tratamento de Efluentes.
- ✓ TG - Técnica experimental de termogravimetria.
- ✓ DTA - Derivada primeira da TG.
- ✓ DRIFTS - Espectroscopia no infravermelho por reflexão difusa com transformada de Fourier.
- ✓ PCZ - Ponto de carga zero.
- ✓ pH_{PCZ} - pH no PCZ.
- ✓ Q_{max} - Adsorção máxima (mg g^{-1}).
- ✓ Q_e - Quantidade adsorvida no equilíbrio (mg g^{-1}).
- ✓ C_e - Concentração do adsorbato na solução (mg L^{-1}).
- ✓ k_L - Constante de equilíbrio de Langmuir (L mg^{-1}).
- ✓ R_L - Fator de separação ou parâmetro de equilíbrio.
- ✓ K_f - Constante de Freundlich (L mg^{-1}).
- ✓ n - Constante de Freundlich relaciona a afinidade entre adsorvente e adsorbato.

RESUMO

A presença de contaminantes emergentes em baixíssimas concentrações nos recursos hídricos e águas para abastecimento, faz com que a pesquisa em processos de remediação seja cada vez mais importante. Entre os diferentes contaminantes emergentes existentes, fármacos como o betabloqueador propranolol ocupam posição de destaque, uma vez que seu consumo aumenta ano a ano, e os tratamentos de esgoto convencionais não são capazes de eliminar estes de forma eficiente. Como ainda não se tem clareza dos efeitos que estes podem ter para com o meio ambiente e seres humanos, é importante o desenvolvimento de tecnologias para removê-los. Este trabalho teve como objetivo a remoção do propranolol do meio aquoso, e para tal, foi estudado a sua adsorção por biocarvão e a sua degradação por processos oxidativos avançados (POAs). O biocarvão utilizado neste trabalho é um resíduo sólido produzido após a pirólise rápida da serragem para produzir bio-óleo. A sua aplicação como adsorvente, após a sua ativação, ainda é pequena, mas mostra a possibilidade de transformar um resíduo em um produto de maior valor agregado. A ativação do biocarvão foi realizada por tratamento ácido e/ou térmico. Para a caracterização foram feitas as seguintes análises: densidade total, cinzas, pH, PCZ, tamanho de partículas, COT, análise térmica e DRIFTS. A degradação do fármaco remanescente em solução após o processo de adsorção foi realizada utilizando os POAs (UV, H_2O_2 , H_2O_2/UV). Os melhores resultados para o processo de adsorção foram obtidos quando o biocarvão foi tratado quimicamente em HCl e termicamente a 800 °C em atmosfera de $N_{2(g)}$, se ajustando ao modelo de Langmuir. Esta eficiência está relacionada tanto à redução da polaridade da superfície quanto ao aumento de sua área superficial. Para a degradação, o processo mais eficiente foi a utilização do sistema H_2O_2/UV . Também foram realizados testes de ecotoxicidade usando o microcrustáceo *Artemia Salina*. Os testes mostraram que o propranolol não apresenta toxicidade, ao contrário de seus produtos de degradação. Pelos resultados, pode-se observar que o processo de adsorção do propranolol por biocarvão de serragem ativado e a sua degradação por H_2O_2/UV mostrou-se eficiente nas condições estudadas.

Palavras – chave: Contaminantes emergentes, propranolol, adsorção, biocarvão, POAs.

ABSTRACT

The presence of emerging contaminants in very low concentrations in water resources and in water supply makes the research on remediation processes increasingly important. Among the different existing emerging contaminants, drugs such as the beta blocker propranolol stand out, since their consumption increases continuously, and conventional wastewater treatments aren't capable of efficiently eliminating these compounds. Since their effect on environment and on human health aren't yet clear, it is important to develop technologies to remove them. This work aimed to remove propranolol from aqueous media and, for such, its biochar adsorption and its degradation through advanced oxidation processes (AOPs) were studied. The biochar used in this work is a solid waste obtained from the fast pyrolysis of sawdust in the production of bio-oil. Its application as an adsorbent, after its activation, is still low, but it offers the possibility of transforming waste into a product of higher added value. The activation of biochar was conducted with acid and/or thermal treatment. For characterization purposes the following analyses were made: total density, ash, pH, PZC, particle size, TOC, thermal analysis and DRIFTS. The degradation of the drugs reminiscent in solution after the adsorption process was performed with AOPs (UV, H₂O₂, H₂O₂/UV). The best results for the adsorption process were obtained when biochar was chemically treated with HCl and thermally treated at 800 °C in a N_{2(g)} atmosphere, adjusted to the Langmuir model. This efficiency is associated both to the polarity reduction of the surface and to the increase in surface area. In the degradation, the most efficient process was the use of H₂O₂/UV. Tests of ecotoxicity were also performed with the microcrustacean *Artemia salina*. The tests showed that propranolol does not present toxicity, unlike its degradation products. From the results, one can observe that the propranolol adsorption process on activated biochar from sawdust and its degradation through H₂O₂/UV proved to be efficient under the studied conditions.

Keywords: Emerging Contaminants, propranolol, adsorption, biochar, AOPs.

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS.....	V
ÍNDICE DE TABELAS	IX
ÍNDICE DE FIGURAS	X
SIMBOLOGIA.....	XII
RESUMO	XIII
ABSTRACT	XIV
CAPÍTULO 1	17
<i>INTRODUÇÃO E OBJETIVOS</i>	17
1.1. Introdução	18
1.2. Objetivo Geral.....	20
1.3. Objetivos Específicos.....	20
CAPÍTULO 2	21
<i>REVISÃO DE LITERATURA</i>	21
2.1. O processo de adsorção	22
2.2. Isotermas de adsorção	23
2.2.1. Isoterma de Langmuir	25
2.2.2. Isoterma de Freundlich.....	27
2.3. Biocarvão	28
2.4. Processo de ativação do biocarvão.....	30
2.5. Fármacos e produtos de transformação	31
2.5.1. Propranolol.....	33
2.6. Processos Oxidativos Avançados (POAs).....	36
CAPÍTULO 3	38
<i>PARTE EXPERIMENTAL GERAL</i>	38
3.1. Caracterização do biocarvão	39
3.1.1. Caracterizações físico-químicas	39
3.1.1.1. Densidade total.....	39
3.1.1.2. Cinzas	40
3.1.1.3. pH.....	40
3.1.1.4. PCZ	41
3.1.1.5. Tamanho de partícula	41
3.1.1.6. Carbono Orgânico Total (COT)	41
3.1.1.7. Análise Térmica	42

3.1.1.8. DRIFTS	42
3.2. Ativação do biocarvão.....	43
3.2.1. Ativação química por HCl.....	43
3.2.2. Ativação física.....	43
3.3. Tempo de equilíbrio de adsorção	44
3.4. Isotermas de adsorção	45
3.5. Propranolol frente aos POAs (H ₂ O ₂ , UV, H ₂ O ₂ / UV).....	45
3.6. Teste de ecotoxicidade por <i>Artemia salina</i>	46
CAPÍTULO 4.....	49
CARACTERIZAÇÃO DO BIOCARVÃO	49
4.1. Densidade, teor de cinzas e pH	50
4.2. PCZ – Ponto de carga zero.....	51
4.3. Tamanho de partícula	54
4.4. Análise térmica.....	55
4.5. Análise do espectro infravermelho do biocarvão	56
CAPÍTULO 5.....	58
TESTES DE ADSORÇÃO.....	58
5.1. Influência do tratamento ácido do biocarvão no processo de adsorção	59
5.2. Influência da temperatura do tratamento térmico do biocarvão em fluxo de N _{2(g)} no processo de adsorção	60
5.3. Isotermas de adsorção	62
CAPÍTULO 6.....	67
TESTES DE DEGRADAÇÃO.....	67
6.1. Influência dos POAs (UV, H ₂ O ₂ , H ₂ O ₂ / UV).....	68
6.2. Análise de carbono orgânico total (COT)	69
CAPÍTULO 7	71
INDICAÇÃO DA ECOTOXICIDADE DO PROPRANOLOL	71
CAPÍTULO 8.....	74
CONCLUSÕES	74
CAPÍTULO 9.....	76
PERSPECTIVAS FUTURAS	76
CAPÍTULO 10.....	78
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	78

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

1.1. Introdução

O desenvolvimento industrial além de novas tecnologias, também trouxe o aumento da poluição sobre o planeta, sem, inicialmente, haver nenhuma preocupação com os riscos que o meio ambiente poderia sofrer. Percebendo que alguns recursos naturais começaram a ficar escassos, o ser humano passou a ficar sob alerta, tentando buscar maneiras de se preservar a natureza para se ter uma melhor qualidade de vida e desenvolvimento sustentável.

Surgiu então a necessidade de tecnologias para o tratamento de água, solo e ar; visto o grande número de poluentes que são dispersos na natureza sem nenhuma preocupação ambiental. Hoje, tem-se várias tecnologias disponíveis para o tratamento destes, mas nenhuma por si só basta e, sendo necessária a combinação de diferentes tecnologias para alcançar bons resultados.

Nas últimas décadas houve o aumento no consumo de medicamentos, devido tanto ao envelhecimento quanto aos hábitos cada vez menos saudáveis de boa parte da população. A medicina veterinária também avançou, com o surgimento de medicações específicas para as diferentes doenças em animais. Além disso, também existe a demanda por produtos de limpeza que tornem a vida moderna mais simples, por diferentes cosméticos que deixem as pessoas mais belas, além de adubos, fertilizantes e insumos que tornem a agricultura mais produtiva.

Após a utilização primária, estas diferentes substâncias são lançadas no meio ambiente, sendo então necessárias tecnologias para remanejar e fazer a destruição destes contaminantes.

No caso dos fármacos, uma grande quantidade destes são lançados no meio ambiente de forma indireta, visto que parte da dose que ingerimos não é metabolizada pelo organismo e então eliminada na urina. Estes medicamentos tem como destino as estações de tratamento de esgoto ou diretamente os cursos d'água. A grande preocupação quanto ao destino destes, é pelo fato de serem acumulativos, podendo entrar na cadeia alimentar, chegar até os seres vivos e provocar anomalias.

Com a preocupação recente quanto ao destino destes produtos, tem-se a necessidade de desenvolvimento de novos métodos para a destruição ou transformação destes compostos em outros biodegradáveis. Uma possível tecnologia a ser aplicada é a

utilização do processo de adsorção aliado aos POAs. Os mesmos podem ser utilizados em estações de tratamento de efluentes (ETEs), pois as tecnologias atualmente aplicadas estão voltadas principalmente para a desinfecção da água e de sólidos suspensos. Contaminantes emergentes, tais como os fármacos, muitas vezes passam despercebidos pelas ETEs.

Desse modo, este trabalho busca formas de remover o propranolol, fármaco muito utilizado para o tratamento da hipertensão arterial, através da reutilização de resíduos como o biocarvão proveniente de processos de pirólise de serragem, utilizando-o como adsorvente, além de utilizar da potencialidade dos POAs para degradar tal composto após a sua adsorção.

Pesquisas relatam que esta molécula pode se acumular no meio ambiente. Além disso, estudos mostram que o propranolol já foi encontrado em ambientes aquáticos (ROSA, 2008; HUGGET, 2002), e que o mesmo pode afetar hormônios sexuais de peixes, influenciando na reprodutividade dos mesmos. Por essas razões, escolheu-se utilizar o propranolol como adsorbato neste trabalho.

1.2. Objetivo Geral

- Utilizar o biocarvão proveniente da biomassa de serragem para a adsorção de contaminantes emergentes, usando como molécula modelo o fármaco propranolol.

1.3. Objetivos Específicos

- Dar destino e aplicabilidade a rejeitos (biocarvão proveniente da pirólise de serragem para a produção de bio-óleo).
- Ativar química e fisicamente o biocarvão proveniente da pirólise de serragem utilizando HCl concentrado e tratamento térmico em fluxo de $N_{2(g)}$.
- Caracterizar a superfície do biocarvão, antes e depois dos processos de ativação.
- Utilizar o biocarvão para adsorver o contaminante emergente modelo (propranolol) presente em solução aquosa.
- Tentar degradar o propranolol remanescente em solução aquosa, após o processo de adsorção, através do POA H_2O_2/UV .
- Realizar teste de ecotoxicidade dos possíveis produtos de degradação do propranolol por microcrustáceos *Artemia salina*.
- Propor possível utilização do biocarvão e POAs em tratamentos de contaminantes emergentes presentes em soluções aquosas.

CAPÍTULO 2

REVISÃO DE LITERATURA

2.1. O processo de adsorção

O processo de adsorção ocorre quando uma substância tem a tendência de se acumular sobre a superfície da outra. As moléculas do fluido encontram a superfície do material adsorvente e podem se fixar em sua superfície. Para o processo de adsorção entre líquidos ou gases em uma superfície sólida, denomina-se adsorbato a fase que adsorve na superfície do sólido, e a superfície sólida é denominada adsorvente. Em determinadas condições, as moléculas podem deixar a superfície do adsorvente, ocorrendo, desta forma, o processo de dessorção (SMÍSEK, 1970; ATKINS, 1998; GUIMARÃES, 2006; SCHNEIDER, 2008).

A adsorção em uma superfície sólida pode ocorrer de duas maneiras: física ou química. Na adsorção física as forças de interação entre o adsorvente e adsorbato são geralmente fracas (adsorção de Van der Waals). Neste processo a natureza do carvão não é alterada e pode haver várias camadas de moléculas adsorvidas. Na adsorção química ocorre o compartilhamento de elétrons entre adsorvente e adsorbato (tem-se ligações químicas); este processo é, em muitos casos, irreversível e apresenta dificuldade em separar o adsorvente do adsorbato, é instantâneo e ocorre a formação de apenas uma camada de moléculas adsorvidas. Em carvões ativados geralmente tem-se adsorção física (CLAUDINO, 2003; GUIMARÃES, 2006; SCHNEIDER, 2008).

Vários fatores podem influenciar no processo de adsorção dos carvões ativados, dentre eles: estrutura física, química e porosa da superfície, temperatura, pressão, tipo de molécula adsorvida, pH, relação adsorbato/adsorvente, agitação, entre outros. A estrutura física e química do carvão pode ser modificada por processos químicos e físicos, como por exemplo, o tratamento do carvão em soluções ácidas (HNO_3 ou HCl) e o tratamento com gases, como $\text{H}_{2(g)}$ e $\text{N}_{2(g)}$ em temperaturas elevadas (750 a 950 °C) (DASTGHEIB, 2004; GUIMARÃES, 2006; SCHNEIDER, 2008).

Atualmente, cresce a cada dia a necessidade de tratar ou retirar micropoluentes que estão presentes em águas residuais. Com isso, é necessário buscar meios para retirada destes poluentes do meio ambiente. O processo de adsorção, mesmo conhecido e aplicado há muito tempo, ainda é considerado promissor na adsorção de muitos poluentes, principalmente pela diversidade de materiais que apresentam essas

características e pelas modificações que podem ser feitas em suas superfícies por diferentes métodos físicos e químicos.

2.2. Isotermas de adsorção

O processo de adsorção ocorre quando uma quantidade de adsorvente entra em contato com o adsorbato presente em uma solução em fase líquida ou gasosa. Ao passar o tempo, o sistema atinge o equilíbrio. Neste estágio a quantidade de adsorbato adsorvida é igual à quantidade dessorvida (CRUZ JUNIOR, 2010; KAHLOW, 2007).

O processo de adsorção mais prático é o processo por batelada, onde se tem uma determinada massa de adsorvente que é misturada com um determinado volume de solução contendo uma concentração inicial de adsorbato. Este sistema é mantido em agitação até que se estabeleça o equilíbrio. Posteriormente, determina-se a quantidade de adsorbato presente na solução com base na concentração inicial e final do processo. Tem-se então a relação entre a quantidade adsorvida por unidade de peso do adsorvente, em função da concentração de adsorbato remanescente na solução no equilíbrio. Este resultado é representado graficamente e denominado de isoterma de adsorção (CRUZ JUNIOR, 2010; FERNANDES, 2010).

As isotermas têm a finalidade de informar sobre o mecanismo de adsorção. A Figura 2.1 mostra diferentes formas em que este processo pode ocorrer. Por exemplo, quando se classifica a isoterma como linear, significa que a quantidade de adsorbato adsorvida é proporcional à concentração do adsorbato na solução; já isotermas convexas são consideradas favoráveis, pois se pode adsorver grande quantidade de adsorbato em baixas concentrações do mesmo em solução (CUSSLER, 1997; NUNES, 2009).

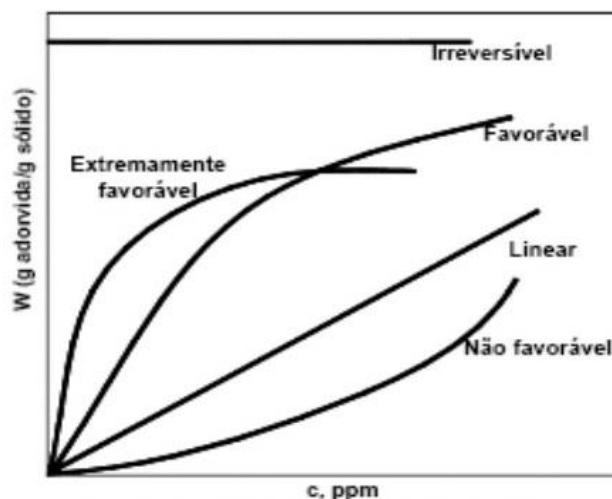


Figura 2.1 Isothermas de adsorção (CUSSLER, 1997 apud NUNES, 2009, p. 32).

Uma outra maneira de classificar os adsorventes é através da sua porosidade, que também é expressa pelas formas gráficas das isothermas. Esta classificação é conhecida por classificação de Brunauer, sugerida pelo próprio em 1938 (BRUNAUER et al., 1938 apud NUNES, 2009; FERNANDES, 2008; PORPINO, 2009) e apresentada na Figura 2.2 a seguir:

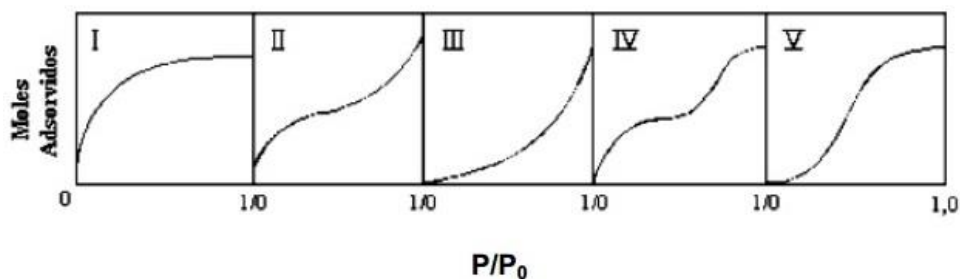


Figura 2.2 Isothermas de adsorção classificadas por Brunauer (BRUNAUER et al., 1938 apud FERNANDES, 2008).

Segundo esta classificação, isothermas do tipo:

- I- Estão relacionadas com a adsorção por adsorventes microporosos (diâmetro < 2 nm) e a presença de monocamada.
- II- Representa a adsorção em multicamadas, característica de adsorvente não-poroso ou macroporoso.
- III- Interações fracas entre o adsorvente e o adsorbato, adsorvente com superfície meso e macroporosa.

IV- Reflete o fenômeno da condensação capilar, adsorvente de superfície mesoporosa.

V- Interações fracas entre o adsorvente e o adsorbato, adsorvente com superfície mesoporosa, também pode ocorrer o fenômeno da condensação capilar.

Como visto anteriormente, através da análise visual da forma das isotermas, consegue-se identificar o tipo de interação entre adsorbato e o adsorvente. Na literatura são encontrados diversos modelos matemáticos que descrevem os dados experimentais para a construção de isotermas, os mais usados são o de Langmuir e o de Freundlich (SCHNEIDER, 2008; FERNANDES, 2010).

2.2.1. Isoterma de Langmuir

Este modelo de isoterma foi o primeiro a assumir a formação de uma monocamada sobre o adsorvente. Foi proposto por Langmuir em 1918, daí a denominação “Isoterma de Langmuir” (SCHNEIDER, 2008; LANGMUIR, 1918).

Este modelo assume as hipóteses de que a adsorção ocorre em monocamada, em superfície uniforme, à temperatura constante, e em sítios ativos específicos na superfície do adsorvente (LIU, 2012; FERNANDES, 2010, GUIMARÃES, 2006). As energias de adsorção de cada sítio ativo são iguais. Cada sítio tem a capacidade de adsorver apenas uma molécula, e as moléculas ligadas a estes sítios, não interagem entre si (NUNES, 2009, SCHNEIDER, 2008).

A isoterma de Langmuir, como todas as outras, apresenta algumas limitações, e estas estão relacionadas principalmente com a heterogeneidade da superfície do adsorvente (FERNANDES, 2008).

A equação de Langmuir é representada pela equação 2.1

$$Q_e = \frac{Q_{\max} \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L C_e} \quad (\text{Equação 2.1})$$

Para ser possível a aplicação da equação, esta deve ser linearizada:

$$\frac{1}{Q_e} = \frac{1}{K_L Q_{\max}} \cdot \frac{1}{C_e} + \frac{1}{Q_{\max}} \quad (\text{Equação 2.2})$$

Onde:

$Q_{\max}$: representa a adsorção máxima (mg g^{-1}).

Q_e : a quantidade adsorvida no equilíbrio (mg g^{-1}).

C_e : a concentração do adsorbato na solução (mg L^{-1}).

k_L é a constante de equilíbrio de Langmuir relacionada com a energia de adsorção (L mg^{-1}), mostrando a afinidade entre adsorbato e adsorvente.

As constantes de Langmuir, $Q_{\max}$ e K_L são obtidas da inclinação e interseção, respectivamente, da reta gerada pelo gráfico (C_e/Q_e) versus C_e (FERNANDES, 2008).

Para avaliar o quanto a adsorção segundo o modelo de Langmuir é favorável, utiliza-se um fator adimensional (R_L), denominado de fator de separação ou parâmetro de equilíbrio, podendo variar de 0 a 1 (RESENDE, 2013; FERNANDES, 2008; SOARES, 1998). O R_L é calculado segundo a Equação 2.3.

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (\text{Equação 2.3})$$

Onde:

C_0 : Concentração inicial de adsorbato (mg L^{-1}).

k_L : é a constante de equilíbrio de Langmuir relacionada com a energia de adsorção, ou seja, a afinidade entre adsorbato e adsorvente (L mg^{-1}).

O valor de R_L indica a forma da isoterma segundo o favorecimento do processo de adsorção, e está expresso de acordo com a Tabela 2.1.

Tabela 2.1. Fator de separação e tipo de isoterma

Fator de separação, R_L	Tipo de isoterma
$R_L > 1$	Desfavorável
$R_L = 1$	Linear
$0 < R_L < 1$	Favorável
$R_L = 0$	Irreversível

Fonte: FERNANDES (2008)

2.2.2. Isotherma de Freundlich

A isoterma de Freundlich foi um dos primeiros modelos propostos, sendo considerado o mais popular baseado na adsorção do adsorbato pela fase sólida em multissítios, e a concentração deste remanescente na fase líquida após o equilíbrio de adsorção. Ou seja, este modelo considera a adsorção em superfícies heterogêneas (RESENDE, 2013; LIU, 2012; FERNANDES, 2010; VERSIANI, 2008). Sua expressão matemática é dada por:

$$Q_e = K.C_e^{1/n} \quad (\text{Equação 2.4})$$

Sua forma linear é:

$$\ln Q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (\text{Equação 2.5})$$

Onde:

Q_e : quantidade de adsorbato adsorvida pela fase sólida no equilíbrio (mg g^{-1}).

C_e : Concentração do adsorbato presente na fase líquida no equilíbrio (mg L^{-1}).

K_f : Constante de Freundlich relaciona a capacidade de adsorção e número de sítios de adsorção (L mg^{-1}).

n : Constante de Freundlich relaciona a intensidade do processo de adsorção, ou seja, a afinidade entre adsorvente e adsorbato.

A aplicação da isoterma de Freundlich é limitada a alguns intervalos de concentrações, pois não se reduz à lei de Henry em concentrações próximas de zero (SOARES, 1998; FRITZ & SCHLÜNDER, 1981). Para saber o quanto a adsorção é favorável, observa-se o valor de “ n ”, que em intervalo de 1 a 10 representa condições de adsorção favorável, e quanto mais próximo de zero for $1/n$, maior a afinidade entre o adsorvente e adsorbato (CRUZ JUNIOR, 2010; NUNES 2009).

2.3. Biocarvão

O carvão ativo possui elevada porosidade, além de uma grande capacidade de adsorver substâncias presentes no meio ambiente. Ele pode ser utilizado em diversos processos industriais de tratamento de efluentes para a remoção de contaminantes como corantes, metais, compostos orgânicos voláteis, dentre outros (LEAL, 2003; MIMURA *et al.*, 2010; GUIJARRO-ALDACO, 2011; LI, 2011; BRINQUES, 2005).

Várias pesquisas vem utilizando a biomassa que seria rejeitada para a produção de carvão ativo (LEAL, 2003; GUIMARÃES, 2006). Um dos rejeitos da biomassa na produção de bio-óleo, subproduto da sua pirólise (o biocarvão), também pode ser utilizado como adsorvente, tal como o carvão ativo.

O biocarvão é um material rico em carbono, proveniente da decomposição térmica de biomassa na produção do bio-óleo, feito na ausência total ou parcial de oxigênio. Em sua superfície, assim como o carvão ativado, há uma ampla quantidade de grupos funcionais contendo oxigênio e hidrogênio, tais como: carboxila (-COOH), hidroxila (-OH), carbonila (-CO), dentre outros (OH, 2012; XU, 2011). Entretanto, de acordo com Reeves (2012), as propriedades exatas do biocarvão vão depender do material de origem, temperatura e condições em que o mesmo é produzido.

Dentre as várias tecnologias de tratamento de efluentes, tais como os processos físicos (filtração), biológicos (lodos ativados), e químicos (cloração), o processo de adsorção utilizando materiais adsorventes, como o biocarvão, tem se mostrado eficiente, e cresce o interesse em pesquisas de técnicas para a remoção de corantes, compostos orgânicos e, recentemente dentro da classe de orgânicos, o foco tem se voltado para os produtos farmacêuticos (YAO, 2012; FUNGARO, 2009; CHEN, 2009).

De acordo com Yao (2012), grande parte dos métodos tradicionais de tratamentos, com excessão de tecnologias que utilizam membranas de filtração, não são

eficientes para a remoção completa de moléculas orgânicas presentes nos efluentes, tais como os fármacos. Visto esta dificuldade, o desenvolvimento de tecnologias utilizando o biocarvão como um adsorvente pode proporcionar a redução da contaminação de águas por produtos farmacêuticos e seus produtos de degradação.

Com a necessidade de um destino adequado de resíduos sólidos, como já foi mencionado, o seu aproveitamento é de grande relevância em virtude das quantidades geradas em processos industriais e dos possíveis impactos ambientais (MARTINS, 2007).

Uma das alternativas para o destino de resíduos ricos em matéria orgânica é a produção de biomassa, que “... é um termo utilizado para representar uma série de materiais orgânicos, como os resíduos agrícolas, que podem ser direta ou indiretamente empregados para a geração de combustíveis, como etanol, metanol, biogás, carvão e óleos, etc” (SANTOS, 2007, p. 1).

Vários tipos de biomassa, incluindo a cama de frango, esterco de curral, serragem, casca de laranja, endocarpo de coco, tem sido utilizados para produzir biocarvão (AHMAD, 2012; CHEN, 2009; GUIMARÃES, 2006). Ele também pode ser gerado como um subproduto durante o processo de produção de bio-óleo, e neste caso o biocarvão pode ser considerado um resíduo do processo (AHMAD, 2012).

Tem-se observado em vários trabalhos a utilização do biocarvão para acondicionamento do solo, devido à sua estrutura porosa, que possibilita a retenção de água e nutrientes, serve de moradia e proporciona a multiplicação de organismos no solo, conseqüentemente, aumenta a capacidade de troca catiônica e possui grande importância nos processos biogeoquímicos do solo (YAO, 2012; DOLCI, 2011; MORALES, 2010).

Já é citado como no trabalho de Ahmad (2012) e nos estudos de Cao & Harris (2010), que o biocarvão possui uma matriz de carbono e que sua área superficial aumenta a medida que se eleva a temperatura no processo de pirólise, proporcionando a sua utilização como adsorvente, semelhante ao carvão ativo.

A sua utilização como uma alternativa para a retirada de contaminantes orgânicos do meio ambiente pode ser vantajosa, pois a sua produção é de baixo custo, se comparada com o carvão ativo, entretanto, ainda não se destacam muitas pesquisas nesta área (AHMAD, 2012; SANTOS, 2007; XU, 2011).

Gasta-se em média para a produção de biocarvão nos EUA \$ 246 por tonelada, o que representa 1/6 do que é gasto para produzir carvão ativo, em torno de \$ 1500 por tonelada (KLASSON *et al.*, 2009; McCARL *et al.*, 2009).

O biocarvão proveniente de biomassa, pode ter alta capacidade de adsorção para uma variedade de contaminantes emergentes, além de ser uma alternativa para dar destino a resíduos agrícolas e industriais. Segundo Yao (2012) vários estudos mostram grande afinidade do biocarvão para a adsorção de poluentes orgânicos, como o fenantreno, fenóis, hidrocarbonetos aromáticos policíclicos e bifenilos policlorados (KASOZI *et al.*, 2010; CORNELISSEN *et al.*, 2005). Vale ressaltar que, apesar de produtos farmacêuticos serem considerados contaminantes orgânicos, há pouca pesquisa na capacidade de adsorção de fármacos e seus produtos de transformação por biocarvão.

2.4. Processo de ativação do biocarvão

Durante a carbonização da serragem, o biocarvão formado pode apresentar a maioria de seus poros obstruídos, o que não favorece o processo de adsorção. É necessário então, realizar um processo de ativação para limpar estes poros e deixar os sítios ativos da superfície livres para a adsorção da molécula de interesse. O processo de ativação pode ser físico, químico ou uma combinação dos dois.

A ativação pode ser realizada antes do processo de carbonização ou depois. O processo de ativação que ocorre antes da carbonização, geralmente é realizado quando tem-se como objetivo o biocarvão em si. Como neste estudo utilizou-se o resíduo de um processo, a ativação química foi realizada já no biocarvão.

O tratamento ácido é uma forma de ativação química utilizada para a retirada de impurezas existentes nos poros, ocorrendo o aumento da área superficial desses carvões e também a perda de massa (CHERN & CHIEN, 2001). A ativação química tem um maior rendimento se comparada com a ativação física, permitindo obter uma melhor distribuição das dimensões dos poros. A desvantagem é a necessidade da lavagem do produto final até chegar a um pH próximo da neutralidade, aumentando um passo no processo e gerando resíduo (SCHETTINO JUNIOR, 2004).

A ativação física é normalmente realizada durante o processo de carbonização em atmosfera controlada (por exemplo, nitrogênio, hidrogênio, CO₂ e vapor d'água) e elevadas temperaturas (750-950°C). Tem como objetivo aumentar a área superficial e

volume dos poros (ROCHA, 2006). Ocorre perda de massa e também a formação de uma estrutura microporosa muito eficiente para o processo de adsorção.

A grande vantagem desta forma de ativação em relação à ativação química é que nesta a degradação do meio é menor, pois os subprodutos são gases como CO₂ e CO, em baixos teores, mas mesmo assim pode ocorrer a obstrução dos poros por compostos voláteis que se desprendem da estrutura carbonosa do biocarvão durante o processo (GUIMARAES, 2006; ROCHA, 2006; ZANELLA, 2012). Igual ao processo de ativação química, a ativação física do biocarvão foi realizada posterior ao processo de carbonização.

2.5. Fármacos e produtos de transformação

Nos últimos anos ocorreu o aumento da variedade e consumo de produtos farmacêuticos no mercado, tanto para uso humano quanto veterinário. Quando expostos ao meio ambiente, são considerados contaminantes emergentes (ZWIENER & FRIMMEL apud KÜMMERER, 2004). Estudos mostram que uma parte dos medicamentos ingeridos por seres humanos e animais são excretados na urina e nas fezes com uma ampla taxa de variação, dependendo do composto ingerido e do metabolismo do organismo (KRUOPIENÉ, 2010). Dessa forma, parte destes fármacos podem alcançar facilmente mananciais de água, contaminando possíveis fontes de água potável.

Os métodos tradicionais para tratamento de efluentes não são eficientes para a retirada de produtos farmacêuticos. Segundo Kümmerer (2009), apesar de existirem poucos estudos que relatam os efeitos das drogas sobre o meio ambiente, vem crescendo a avaliação dos riscos que estes podem causar nos seres vivos.

Em outro trabalho de Kümmerer, são apresentados vários estudos que retratam o interesse ecotoxicológico de fármacos no meio ambiente. Mais de 80 compostos farmacêuticos e vários metabólitos foram encontrados em meio aquático em nove diferentes países da Europa, além de Brasil, Estados Unidos e Canadá (KÜMMERER, 2004).

As concentrações dos fármacos encontrados em águas superficiais e efluentes de ETEs são apresentadas em resultados de trabalhos científicos atuais em várias faixas de concentrações, que variam desde ng L⁻¹ a mg L⁻¹, confirmadas em diferentes países e

diferentes compartimentos ambientais. A grande preocupação, é que mesmo em baixas concentrações, a presença de produtos farmacêuticos em águas residuais e superficiais, pode trazer riscos aos organismos aquáticos a longo prazo, devido a persistência no meio ambiente e por sofrer pequenas alterações na sua estrutura química, levando a um impacto significativo em suas propriedades (LI, 2012; KÜMMERER, 2009).

Outra preocupação é que estes compostos não ocorrem sozinhos no ambiente, podendo formar estruturas complexas que são menos conhecidas ecotoxicamente do que sua forma original. Estes medicamentos, principalmente antibióticos, podem causar resistências nos microorganismos frente a outros medicamentos. Já é conhecido que alguns antibióticos têm a tendência de se ligarem às partículas do solo e formar complexos com íons existentes. Portanto, o desaparecimento de uma substância não significa exatamente degradação, pode-se ter também a transformação em outros produtos, que podem ser até mesmo mais tóxicos do que o material de origem; além dos efeitos prejudiciais que podem acontecer se estes compostos forem transferidos para dentro da cadeia alimentar (KÜMMERER, 2009).

Como visto anteriormente, os fármacos, seus metabólitos e produtos de transformação, quando não são eliminados no tratamento de esgoto, podem entrar no meio aquático, e eventualmente, chegar à água potável os seus componentes ativos. Uma das dificuldades de tratamento destes é que as fontes de contaminação não são pontuais, entrando no ambiente por diferentes vias: efluentes de ETEs municipais e hospitalares, resíduos, aterros sanitários e efluentes de dejetos de animais (KÜMMERER, 2009). A Figura 2.3 a seguir mostra algumas rotas através das quais medicamentos humanos entram em águas superficiais e subterrâneas. A principal via de entrada é através de ETEs, após o consumo e excreção.

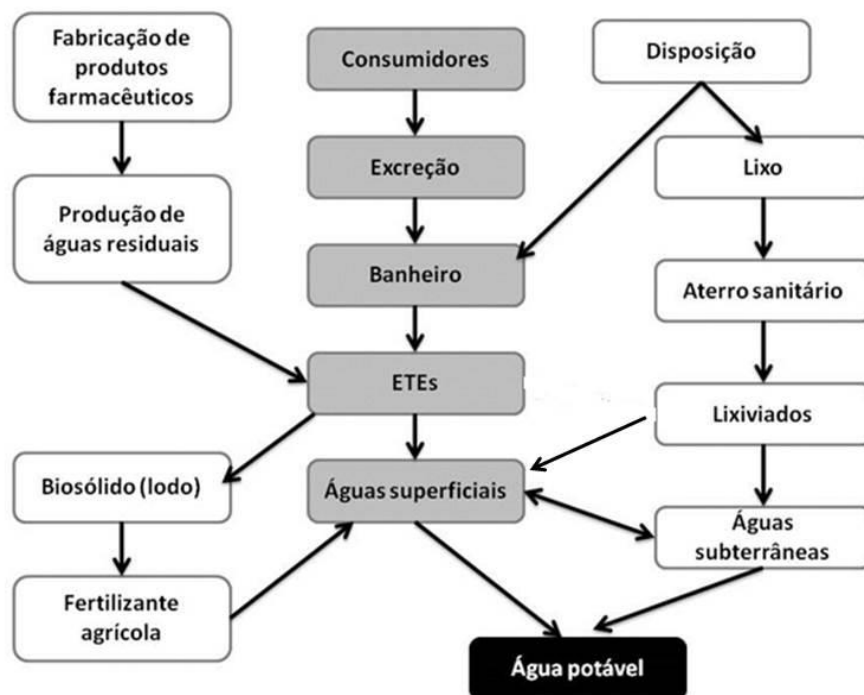


Figura 2.3. Rotas de entrada de contaminantes emergentes em águas superficiais e subterrâneas (adaptada de Doerr-MacEwen (2006))

Pode-se afirmar que a presença de medicamentos em água potável ainda é um problema não resolvido em toxicologia e ecotoxicologia, pois não se sabe como as baixas concentrações encontradas ao longo dos anos será prejudicial à saúde humana e ao ecossistema. Os seus riscos atualmente são pouco compreendidos, devido à falta de dados que possam dar uma resposta realista da atual situação. Portanto, medidas preventivas devem ser tomadas para reduzir a emissão destes compostos ao meio ambiente, e também promover a implantação de tecnologias eficientes para um melhor tratamento de efluentes (KÜMMERER, 2009).

2.5.1. Propranolol

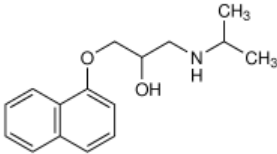
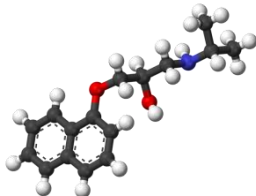
Os fármacos são uma classe de contaminantes conhecidos por serem onipresentes no meio ambiente, sendo encontrados tanto nos efluentes de ETEs, quanto em águas superficiais e subterrâneas (ZHOU, *et al.* 2009).

A principal rota de entrada dos fármacos no meio ambiente é a partir dos efluentes das ETEs e do descarte de produtos medicinais no lixo doméstico. O grande problema em relação a estes contaminantes não está relacionado à possibilidade de intoxicação aguda, mas sim aos efeitos da intoxicação crônica, pois estes compostos estão presentes em níveis baixos através do ciclo de vida de diferentes organismos aquáticos.

Os fármacos são compostos químicos resistentes, desenvolvidos para atingir um alvo específico dentro do organismo e são grandes as dificuldades tanto em sua determinação em amostras naturais quanto na definição dos impactos de sua presença no meio ambiente e para os seres humanos. Por isso, nos últimos anos, o desenvolvimento de tecnologias de remoção e tratamento destes contaminantes tem sido alvo de muitos trabalhos (PURCENO, 2012; TEIXEIRA, 2013).

O propranolol é um β -bloqueador não seletivo, largamente utilizado no tratamento da hipertensão arterial e doenças cardiovasculares (KIBBEY, 2007). Trata-se de um composto com certa polaridade e sua ocorrência em águas superficiais já foi relatada (ROSA, 2008). A Tabela 2.2 a seguir apresenta a estrutura e características do propranolol.

Tabela 2.2: Características do Propranolol (adaptada de Ribeiro et. al. 2012)

Composto	(RS)-1-isopropilamino-3-(1-naftiloxi) propan-2-ol
Nome comercial	Propranolol ou cloridrato de propranolol
Fórmula molecular	$C_{16}H_{21}NO_2$
Massa molecular	259,34 g/mol
pK_a	9,1
Log K_{ow}	2,6
Estrutura química	 The chemical structure of Propranolol is shown, featuring a naphthalene ring system connected via an ether linkage to a 1-hydroxy-2-isopropylpropyl chain.
Imagem 3D	 A 3D ball-and-stick model of the Propranolol molecule, showing the spatial arrangement of atoms with carbon in grey, hydrogen in white, oxygen in red, and nitrogen in blue.
Indicação	Hipertensão, angina pectoris, arritmia, infarto do miocárdio, enxaqueca e estenose subaórtica hipertrófica, feocromocitoma.
Contra- indicações	Deve-se usar cloridrato de propranolol com cautela em pacientes com insuficiência hepática ou renal.

O grande problema da presença de β -bloqueadores no meio ambiente é que, quando misturados, podem ter efeito aditivo sobre os organismos e, mesmo em baixas concentrações, pode ocorrer toxicidade (ANQUANDAH, 2013). Nos EUA já foram encontrados em ambientes em concentrações próximas a $1,90 \text{ mg L}^{-1}$ (HUGGETT, *et al.* 2003; SIRÉS, 2010).

Estudos realizados a respeito da toxicidade aguda dos β -bloqueadores metropolol, nadolol e propranolol em invertebrados aquáticos, concluíram que o propranolol foi o mais tóxico entre os fármacos testados (HUGGET, 2002). O mesmo trabalho também estudou a toxicidade crônica do propranolol, sendo verificado o efeito deletério da presença de propranolol na reprodução de peixes dourados: a exposição por quatro dias a concentrações de $5 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ de propranolol resultou na redução do número

de ovos produzidos. Após duas semanas de exposição de $1 \mu\text{g L}^{-1}$ de propranolol houve a redução dos níveis de estradiol e testosterona nos peixes dourados machos.

O tratamento convencional de esgotos remove apenas parcialmente a maioria dos fármacos (entre 20 e 90%) (BROWN, 2006), demonstrando assim a importância de métodos complementares de tratamento de efluentes.

2.6. Processos Oxidativos Avançados (POAs)

A remoção de poluentes orgânicos do meio ambiente não tem sido eficiente pelos tratamentos de efluentes convencionais. Por este motivo, vem crescendo a busca por novas tecnologias a fim de destruir tais poluentes, ou transformá-los em produtos biodegradáveis (TEIXEIRA & JARDIM, 2004). Segundo Gama (2012) é necessário ultrapassar as fronteiras dos métodos de remoção de poluentes atualmente disponíveis, sendo essencial a busca por novas alternativas.

Dentro deste contexto, nos últimos anos, os POAs tem sido utilizados na degradação de compostos orgânicos de baixa biodegradabilidade e elevada toxicidade. Os POAs compreendem processos que dão origem a radicais livres, principalmente hidroxilas ($\bullet\text{OH}$) que têm potencial padrão de redução alto (2,8 V) e podem levar a uma rápida e indiscriminada mineralização da matéria orgânica (TEIXEIRA & JARDIM, 2004; TIBURTIUS, 2005; URZEDO, 2008; SUBTIL, 2009.).

Os POAs geralmente são classificados em homogêneos ou heterogêneos. Para dar origem aos radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$), são necessárias reações envolvendo oxidantes fortes como ozônio (O_3), peróxido de hidrogênio (H_2O_2), semicondutores (como o TiO_2), e radiação ultravioleta (UV) (TEIXEIRA & JARDIM, 2004).

Em sistemas homogêneos a fotólise direta com radiação ultravioleta (UV), que compreende o espectro eletromagnético entre os raios-x e luz visível (40 a 400 nm), a destruição do poluente se dá através da fonte luminosa, e sua eficiência é geralmente considerada baixa. A formação do radical hidroxila através do uso do peróxido de hidrogênio (H_2O_2) também apresenta baixa eficiência, e quando estes dois processos são aplicados simultaneamente, ocorre um aumento na degradação dos contaminantes (TEIXEIRA & JARDIM, 2004; URZEDO, 2008; NOLASCO, 2009). O sistema $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ se baseia na quebra da molécula de peróxido de hidrogênio em radicais

hidroxila pela ação da radiação UV, com rendimento de dois $\bullet\text{OH}$ para cada molécula de H_2O_2 , como mostra a Equação 2.6 a seguir:



As principais vantagens da utilização dos POAs estão relacionadas à capacidade de mineralização do poluente, ao baixo custo operacional e ao fato dos mesmos poderem ser associados a outros processos de tratamento (TEIXEIRA & JARDIM, 2004).

De modo geral, a oxidação dos alvos leva à redução da toxicidade dos mesmos, entretanto, para alguns casos, subprodutos de reação mais tóxicos que os que lhe deram origem podem ser gerados (GAMA, 2012).

CAPÍTULO 3

PARTE EXPERIMENTAL GERAL

3.1. Caracterização do biocarvão

Para as análises de adsorção foram utilizados como material adsorvente o biocarvão proveniente da pirólise da serragem. O biocarvão foi cedido pelo professor Ricardo Reis Soares, do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia. À seguir estão descritas quais análises foram realizadas e como foi caracterizado o biocarvão de serragem.

3.1.1. Caracterizações físico-químicas

Foram realizadas as seguintes caracterizações do biocarvão: densidade total, cinzas, pH, ponto de carga zero (PCZ), tamanho de partícula, carbono orgânico total (COT), análise termogravimétrica e espectroscopia no infravermelho (DRIFTS).

3.1.1.1. Densidade total

Para o cálculo da densidade total do biocarvão foi utilizada a relação peso/volume (JANKOWSKA, 1991 apud GUIMARÃES, 2006, p. 33). Inicialmente, pesou-se uma proveta de 5,00 mL em uma balança analítica previamente tarada. Logo após, adicionou-se a esta proveta, o biocarvão, acondicionando-o de forma que as partículas ocupassem todo o espaço presente neste volume. Novamente, pesou-se a proveta, obtendo-se, desta forma, a massa de biocarvão presente no volume de 5 mL (GUIMARÃES, 2006). A densidade foi calculada pela relação massa do biocarvão e volume total (MEDEIROS, 2005), expressa pela Equação 3.1 segundo os estudos de Guimarães (2006):

$$d = \frac{M_{bc}}{V} \quad (\text{Equação 3.1})$$

Em que:

d = densidade total (g mL^{-1})

M_{bc} = Massa do biocarvão (g)

V = Volume ocupado pelo biocarvão (L)

3.1.1.2. Cinzas

Para determinar o teor de cinzas do biocarvão foi utilizada a norma JIS K 147 citada por Guimarães (2006, p. 31). Pesou-se 1 g de biocarvão em um cadinho de porcelana previamente tarado. Posteriormente, o material foi calcinado em mufla a temperatura de 900°C por 1 h. Sequencialmente, o resíduo remanescente foi colocado em um dessecador, até que o mesmo resfriasse e atingisse a temperatura ambiente. Logo após, pesou-se o cadinho com a massa de resíduo restante, obtendo-se o teor de cinzas de acordo com a Equação 3.2 (GUIMARÃES, 2006):

$$C_z = \frac{R}{M_{bc}} \times (100) \quad (\text{Equação 3.2})$$

Tem-se:

C_z = teor de cinzas (%)

R = massa do resíduo após calcinação (g)

M_{bc} = massa do biocarvão (g)

3.1.1.3. pH

Para medir o comportamento iônico do biocarvão em solução aquosa, foi feita uma adaptação da norma JIS (JIS K 147 apud GUIMARÃES, 2006, p. 31). Pesou-se 1 g do biocarvão em um erlenmeyer de 200 mL e posteriormente foram adicionados 100 mL de água destilada. O material foi aquecido até a ebulição, permanecendo por 5 minutos. Após a ebulição, o material foi resfriado até a temperatura ambiente, sendo então adicionados mais 100 mL de água destilada e só então foi medido o pH da suspensão com pHmetro digital (Del Lab – modelo DLA-PH).

3.1.1.4. PCZ

O Ponto de Carga Zero (PCZ) é a definição dada ao valor ou intervalo de pH ao qual a superfície do adsorvente possui carga neutra. A metodologia empregada para determinar o PCZ é denominada de “experimento dos onze pontos”.

O experimento consistiu em fazer uma mistura de 50 mg do adsorvente e 50 mL de água destilada com diferentes valores de pH inicial (1, 2, 3, 4, 5, 6, 8, 9, 10, 11 e 12). Os valores iniciais de pH foram ajustados com soluções 0,1 mol L⁻¹ de NaOH ou HCl. O sistema foi deixado em repouso por 24h antes do pH final ser determinado. Com os dados de pH finais construiu-se o gráfico de pH final versus pH inicial. Neste gráfico observa-se uma faixa de pH em que os valores de pH final são próximos ou constantes, independentemente do valor inicial de pH. Fez-se a média aritmética desses valores e tem-se o PCZ, que corresponde o pH ao qual a superfície comporta-se como um tampão (GUILARDUCI *et al.*, 2006; REGALBUTO *et al.*, 2004).

3.1.1.5. Tamanho de partícula

O processo de adsorção pode ser facilitado quando se tem a presença de partículas menores e, como o biocarvão é proveniente de biomassa, o tamanho de partícula pode variar de acordo com a temperatura de pirólise a qual o material é submetido (BALDISSARELLI, 2006; SIEBENEICHLER, 2011).

A análise do tamanho de partícula foi realizada no laboratório do Grupo de Tecnologias Ambientais, no Departamento de Química da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG), em um equipamento Dispersion Technology 1200.

3.1.1.6. Carbono Orgânico Total (COT)

A análise de COT refere-se à quantificação dos compostos de carbono orgânico presentes em água, os quais podem ser biodegradáveis ou não.

Para se verificar a taxa de mineralização da solução de propranolol após o processo de degradação, realizou-se a análise de carbono orgânico total (COT) das

amostras, antes e depois dos processos de adsorção e degradação. As medidas foram realizadas num aparelho TOC-V_{CHP} (Shimadzu), nas dependências do laboratório do Grupo de Tecnologias Ambientais, no Departamento de Química da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG). Até o momento da análise, as soluções foram mantidas resfriadas e em frascos âmbar para não ocorrer a fotodegradação.

3.1.1.7. Análise Térmica

A técnica experimental de termogravimetria (TG) relaciona a medida de massa da amostra em função do tempo ou temperatura. Nesta metodologia, a amostra é aquecida a uma velocidade ou intervalos de temperatura constante, e é representada em gráficos de massa versus o tempo ou temperatura. A derivada primeira da TG é a DTA que mostra a variação de temperatura entre a substância e o material de referência (GABBOTT, 2007; CREMASCO & NAZARENO, 2011).

A análise termogravimétrica do biocarvão foi realizada em termobalança Shimadzu DTG-60, na Universidade Federal de Alfenas (UNIFAL). As seguintes condições foram utilizadas: atmosfera de nitrogênio N_{2(g)}, fluxo 50 mL L⁻¹, razão de aquecimento 10 °C min⁻¹, até a temperatura de 900 °C.

3.1.1.8. DRIFTS

A técnica de espectroscopia no infravermelho é muito utilizada para a caracterização de compostos orgânicos, principalmente na região infravermelho médio que compreende o comprimento de onda entre 4000- 400 cm⁻¹. A técnica se baseia na absorção e transformação da radiação infravermelho em energia vibracional e rotação molecular quando incidida sobre os compostos (BARBOSA, 2007). As respostas a estas vibrações são apresentadas em gráficos de transmitância ou refletância versus número de onda cm⁻¹.

Os espectros no infravermelho foram realizados no Núcleo de Espectroscopia e Estrutura Molecular do Departamento de Química da Universidade Federal de Juiz de Fora, em um equipamento Bruker modelo Alpha.

3.2. Ativação do biocarvão

Durante o processo de carbonização para a produção do biocarvão pode ocorrer a obstrução dos poros devido à volatilização de substâncias betuminosas, alcatrões, entre outros. Este processo pode dar origem a uma matriz macroporosa e com menor área superficial. Para aumentar a área superficial desse material, é necessário remover estes resíduos do interior dos poros, e isto é realizado através do processo de ativação, que pode ser tanto por ativação química, física ou a combinação dos dois processos (SCHETTINO JUNIOR, 2004; ROCHA, 2006).

3.2.1. Ativação química por HCl

Para que fosse possível observar a influência da ativação química no processo de adsorção, foi realizado o tratamento ácido do biocarvão, que foi lavado em HCl concentrado. A lavagem em ácido procedeu-se da seguinte forma: para cada amostra, 5 g do biocarvão foram pesados e mantidos sob agitação por 24 h em quantidade suficiente de HCl concentrado para a agitação. Após este processo, as amostras de biocarvão foram filtradas em papel de filtro e lavadas com água destilada até atingir o pH entre 5 e 6. Posteriormente, as mesmas foram colocadas em placa de petri e levadas para a estufa a uma temperatura de 120 °C para a retirada de toda umidade. Finalmente, as mesmas foram deixadas em um dessecador até que atingissem a temperatura ambiente. Só então as amostras foram armazenadas em frascos de vidro para posterior utilização.

3.2.2. Ativação física

Para a ativação física do biocarvão, foi realizado tratamento térmico após a ativação química em HCl concentrado. O biocarvão foi colocado em tubo de quartzo e levado para forno tubular marca Thermo Electron Corporation, modelo Lindberg/Blue M; em atmosfera inerte (fluxo de $N_{2(g)}$ 30 mL min⁻¹), com taxa de aquecimento de 10°C min⁻¹, permanecendo nessas condições por 2h, e em diferentes temperaturas: 200, 400,

600 e 800 °C. Após o aquecimento o material foi resfriado até atingir a temperatura ambiente, colocado em dessecador e depois armazenado em frascos.

A atmosfera inerte nesse caso, tem a função de carrear os compostos voláteis que são desprendidos da superfície do biocarvão à altas temperaturas e remover a umidade, desobstruindo os poros e aumentando a área superficial do mesmo.

3.3. Tempo de equilíbrio de adsorção

Para o processo de adsorção foi utilizado sempre a proporção de 20 mg de adsorvente para 20 mL da solução de propranolol 50 mg L⁻¹.

O tempo de equilíbrio de adsorção foi obtido colocando-se a solução de propranolol em contato com o biocarvão submetido a diferentes tratamentos pelos seguintes períodos de tempo: 0,5; 1; 1,5; 2; 3; 4; 8; 12; e 24 h.

Depois que o equilíbrio de adsorção foi alcançado, as misturas foram filtradas e a concentração de propranolol residual foi analisada por espectrofotometria na região do ultravioleta e visível em $\lambda = 290$ nm, que corresponde ao máximo de absorção do propranolol. As filtrações foram realizadas usando filtro de seringa 0,45 μ m.

A concentração residual de propranolol foi determinada por interpolação com uma curva de calibração. As curvas de calibração foram repetidas no início de cada dia de trabalho e uma curva típica é apresentada na Figura 3.1.

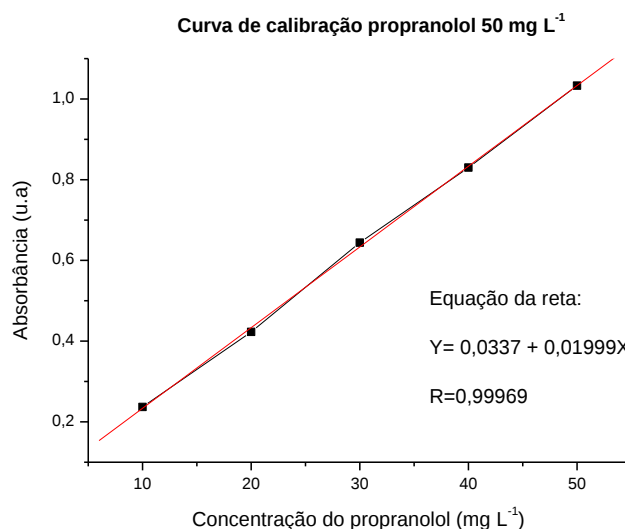


Figura 3.1: Curva de calibração típica da solução de propranolol 50 mg L⁻¹

3.4. Isotermas de adsorção

Para saber em qual isoterma o processo de adsorção do propranolol pelo biocarvão se ajusta, foram analisados os seguintes processos: adsorção do propranolol pelo biocarvão sem nenhum tratamento físico ou químico (à título de conhecimento de como o material se comporta naturalmente), adsorção usando o biocarvão ativado quimicamente (lavado em HCl) e fisicamente (tratado termicamente a 800°C).

Para tal processo, foi colocado uma massa fixa de biocarvão de 20 mg em contato com solução de propranolol variando a concentração inicial respectivamente em: 50, 40, 30, 20 e 10 mg L⁻¹; por um tempo de contato de 1,5h. Todos os processos de adsorção foram realizados em triplicatas para cada concentração de solução de propranolol. Depois que o equilíbrio de adsorção foi alcançado, as misturas foram filtradas e a concentração de propranolol residual foi analisada por espectrofotometria na região do ultravioleta visível em $\lambda = 290$ nm, que corresponde ao máximo de absorção do propranolol. As filtrações também foram realizadas usando filtro de seringa 0,45 μ m, e a concentração residual de propranolol foi determinada por interpolação com uma curva de calibração.

3.5. Propranolol frente aos POAs (H₂O₂, UV, H₂O₂/ UV)

Para se verificar a influência da radiação ultravioleta, após o tempo de equilíbrio de adsorção, cada mistura foi exposta à luz UV, sob constante agitação. Para a exposição à radiação, as misturas foram colocadas em tubos de ensaio de quartzo e transferidas para um reator feito de madeira 60 cm x 60 cm x 60 cm, revestido internamente por papel alumínio, e possuindo em seu interior uma lâmpada (Philipis TUV G5T8) que emite radiação UV (254 nm como máximo de emissão) e 15 W de potência. O esquema do processo está representado na Figura 3.2 abaixo:

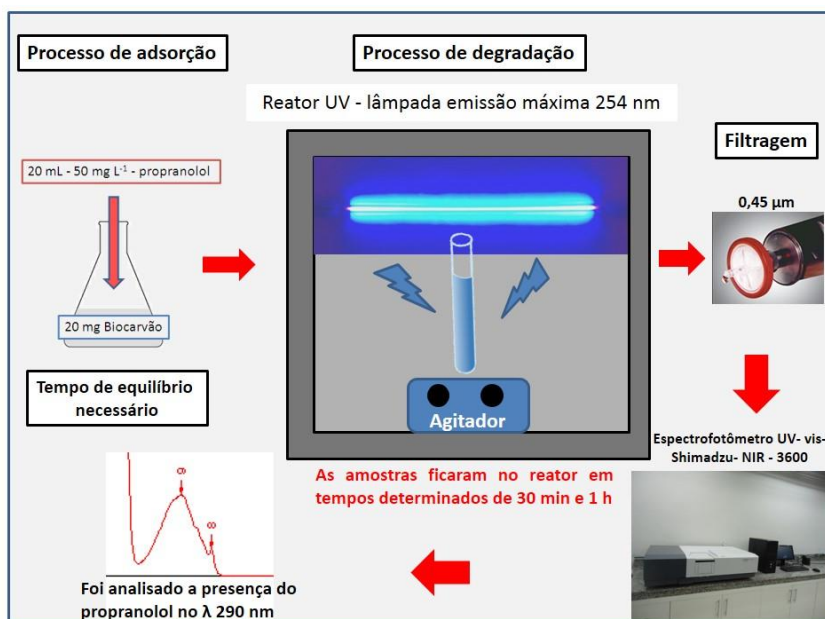


Figura 3.2: Esquema do processo de adsorção e processos oxidativos avançados

Para os processos envolvendo o peróxido de hidrogênio (H_2O_2), foi preparada uma solução de H_2O_2 na concentração $0,2 \text{ mol L}^{-1}$. Para se manter a proporção de 20 mg de adsorvente e 20 mL de solução de propranolol, nestes experimentos, a mistura ocorreu da seguinte forma: 19 mL solução de propranolol + 1 mL de solução de H_2O_2 + 20 mg do adsorvente (biocarvão). As leituras dessas amostras foram feitas após 30 min e 1 h de agitação constante das mesmas.

As reações envolvendo H_2O_2 e H_2O_2/UV , foram expostas a radiação ultravioleta em tempos determinados de 30 min e 1 h, também em agitação constante. Após a exposição, as mesmas foram filtradas usando-se seringa e filtro acoplado de $0,45 \mu\text{m}$. Posteriormente, as amostras foram analisadas em espectrofotômetro UV-vis no λ igual 290 nm, característico do propranolol.

Todos os experimentos de adsorção e degradação foram realizados em triplicatas.

3.6. Teste de ecotoxicidade por *Artemia salina*

Para avaliar a toxicidade do propranolol e dos seus produtos de degradação após os POAs, as soluções de 50 mg L^{-1} de propranolol antes e depois do processo de adsorção por biocarvão e degradação por POAs, foram submetidos ao teste de

ecotoxicidade por *Artemia salina*, de acordo com o procedimento descrito por McLaughlin, Colman-Saizarbitoria e Anderson (1995).

As *Artemias salinas* utilizadas para este teste são do grupo *Artemia salina* do Rio Grande do Norte, grupo especializado em alimentação para peixes. As *Artemias salinas* vem em forma de cisto, e para utilizá-las no teste de ecotoxicidade é necessário fazer a eclosão dos cistos em meio de cultura, conforme descrito abaixo.

O meio de cultura foi feito utilizando-se 19 g de sal marinho (Red Sea Coral Pro) para cada 0,5 L de água. Esta solução foi devidamente homogeneizada e filtrada. Parte deste meio de cultura (cerca de 0,2 L) foi colocada em um tanque semi-aberto. A este tanque adicionou-se uma ponta de espátula dos cistos de *Artemia salina*, que ficaram sob ação de luz artificial para que ocorresse a eclosão.

A eclosão dos cistos ocorreu após 24 de exposição à luz, e finalmente pode-se montar os bio-ensaios. Neste experimento, foram avaliadas a solução inicial de propranolol de concentração 50 mg L⁻¹, a solução de propranolol exposta ao H₂O₂/UV, a solução de propranolol após adsorção por biocarvão tratado quimicamente por HCl concentrado e termicamente à 800°C em fluxo de N_{2(g)}, e, finalmente a solução de propranolol após adsorção e submetida ao POA H₂O₂/UV (19 mL de solução de propranolol foram colocados em adsorção com 20 mg de biocarvão por 1,5 h e posteriormente foi adicionado mais 1 mL de solução de H₂O₂ 0,2 mol L⁻¹, colocados em tubo de quartzo e expostos à radiação UV por 30 minutos). Para cada teste de ecotoxicidade, três concentrações distintas destas soluções foram analisadas em triplicatas. Também foram utilizados 3 frascos como controle (que continham somente 20 mL da solução de sal marinho).

O volume final em cada frasco foi de 20 mL, sendo que foram realizadas diluições de 50, 25 e 10% das soluções de propranolol em estudo. Para as soluções de 50%, foram colocados 10 mL da solução em estudo e adicionados mais 10 mL do meio de cultura (solução de sal marinho) utilizado para a eclosão das *Artemias salinas*. Para as soluções de 25%, utilizaram-se 5 mL das soluções de propranolol mais 15 mL do meio de cultura. Para as diluições de 10%, 2 mL da solução analisada foram adicionados a 18 mL do meio de cultura. Em todos os frascos foram adicionadas 10 *Artemias salinas*. Para cada ensaio foi realizado um controle, que foi feito com 20 mL de solução salina contendo 10 *Artemias salinas*.

Após a montagem do experimento, os frascos, contendo as *Artemias salinas*, foram deixados em repouso e iluminados por um período de 24h, usando-se uma lâmpada de 60 watts fixada em um suporte universal, que ficou a uma distância do tanque de aproximadamente 50 cm. Posteriormente, realizou-se a contagem do número de *Artemias salinas* mortas e vivas.

CAPÍTULO 4

CARACTERIZAÇÃO DO BIOCARVÃO

Como os testes de adsorção realizados com os biocarvões tratados termicamente a 800 °C apresentaram resultados muito melhores que aqueles realizados com os outros biocarvões tratados termicamente a 200, 400 e 600°C, fez-se a opção de focar o trabalho no biocarvão que apresentou a melhor eficiência de adsorção. Assim, serão apresentados apenas os resultados obtidos para o biocarvão tratado termicamente a 800°C e, para efeito de comparação, para o biocarvão sem nenhum tratamento e tratado quimicamente com HCl concentrado.

4.1. Densidade, teor de cinzas e pH

Segundo os estudos de Junkowska H. (1991), a densidade de carvões ativos pode variar de 0,380 a 0,500 mg L⁻¹, e a densidade de biocarvão proveniente de biomassa de resíduos da agricultura, como o biocarvão proveniente de caroço de buriti é de 0,8170 g/ mL (PINTO, 2012).

Observa-se na Tabela 4.1 que o biocarvão tratado em ácido concentrado, aumentou a sua densidade. Já o biocarvão tratado em ácido e termicamente a 800 °C teve sua densidade diminuída, se comparado com o biocarvão sem nenhum tratamento. O aumento da densidade quando o biocarvão foi lavado em ácido pode se dar pela inclusão de alguns grupos superficiais. A perda de massa devido ao tratamento térmico em 800°C justifica a diminuição da densidade observada. Tanto o biocarvão sem tratamento quanto os tratados, apresentam baixa densidade frente aos carvões ativos comerciais e o biocarvão de caroço de buriti citado acima.

Tabela 4.1: Densidade, teor de cinzas e pH dos biocarvões

Biocarvão	Densidade (g mL ⁻¹)	Teor de cinzas (%)	pH
Biocarvão sem tratamento ácido	0,179	3,97	9,30
Biocarvão tratado em HCl concentrado	0,206	3,54	8,30
Biocarvão tratado em HCl concentrado e termicamente a 800 °C (N _{2(g)})	0,137	10,33	8,85

O teor de cinzas é relacionado diretamente com os minerais presentes na biomassa de origem para a produção do biocarvão. Estudos mostram que biocarvões

provenientes de biomassa da agricultura, e ativados de maneiras diferentes, apresentam o teor de cinzas variando numa escala de 1,4 a 9,6 % (BANSODE, 2003; BRINQUES, 2005). É visto na Tabela 4.1 que o tratamento do biocarvão em HCl reduziu o teor de cinzas. Esta redução está associada a possível remoção de sais básicos pelo tratamento em HCl (NEVSKAIA, 1999; GUIMARÃES, 2006). Entretanto, quando este biocarvão foi tratado termicamente houve um aumento no teor de cinzas, que de acordo com os estudos de Schettino Junior (2004) pode estar relacionado à subprodutos formados no processo de ativação. Este aumento no teor de cinzas também pode está relacionado ao fato de que, com o tratamento térmico, saiu uma quantidade maior de matéria orgânica, aumentando assim, a quantidade de matéria inorgânica, se comparado com o material inicial antes do aquecimento em estufa.

Assim como o pH de caroço de buriti apresentado nos estudos de Pinto (2012), o pH do biocarvão proveniente da pirólise de serragem apresentou pH entre 8 e 10, os quais podem ser influenciados pela lavagem em ácido e água. De fato, com a lavagem do biocarvão em ácido pode-se observar que ocorreu uma pequena diminuição do pH. Provavelmente pode ter ocorrido a inserção de alguns grupamentos ácidos e a remoção de cinzas alcalinas (STRELKO, 2002; BANSODE, 2003;).

4.2. PCZ – Ponto de carga zero

O PCZ é um parâmetro de grande importância, pois o pH da solução influencia diretamente no processo de adsorção, já que é ele quem determina as interações eletrostáticas e a carga superficial do biocarvão (CASTILLA, 2004). Para melhor entendimento, o PCZ será denominado aqui como pH_{PCZ} .

Quando o pH da superfície do biocarvão é nula, tem-se o pH_{PCZ} , e como a carga superficial do biocarvão vai depender do pH da solução na qual ele está inserido, em pH inferior ao pH_{PCZ} a carga superficial do biocarvão será positiva. Ao contrário, em pH maior que o pH_{PCZ} a sua carga superficial será negativa (ROCHA, 2006; ZANELLA, 2012).

Realizando a média aritmética dos valores que apresentam-se constantes no pH final, após o tempo de equilíbrio da solução, obteve-se o valor do pH_{PCZ} para cada biocarvão, como mostrado nas Figuras 4.1, 4.2, e 4.3.

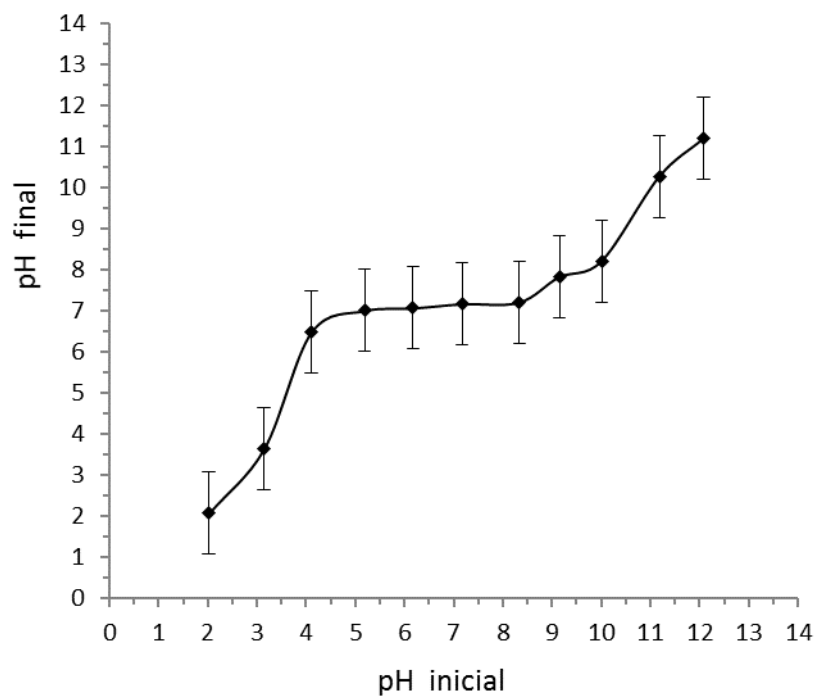


Figura 4.1: Avaliação do pH_{PCZ} para o biocarvão sem tratamento ácido

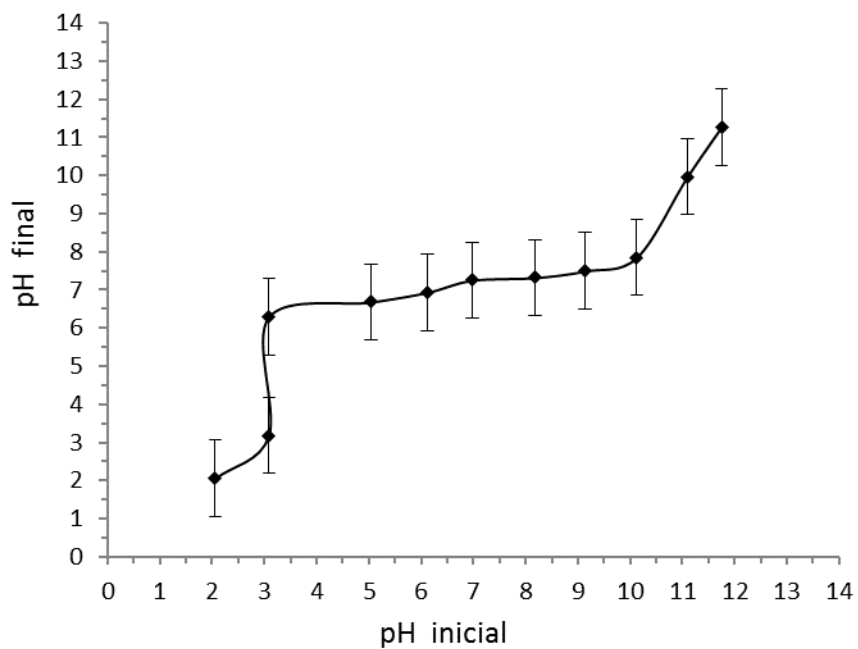


Figura 4.2: Avaliação do pH_{PCZ} para o biocarvão tratado em HCl concentrado

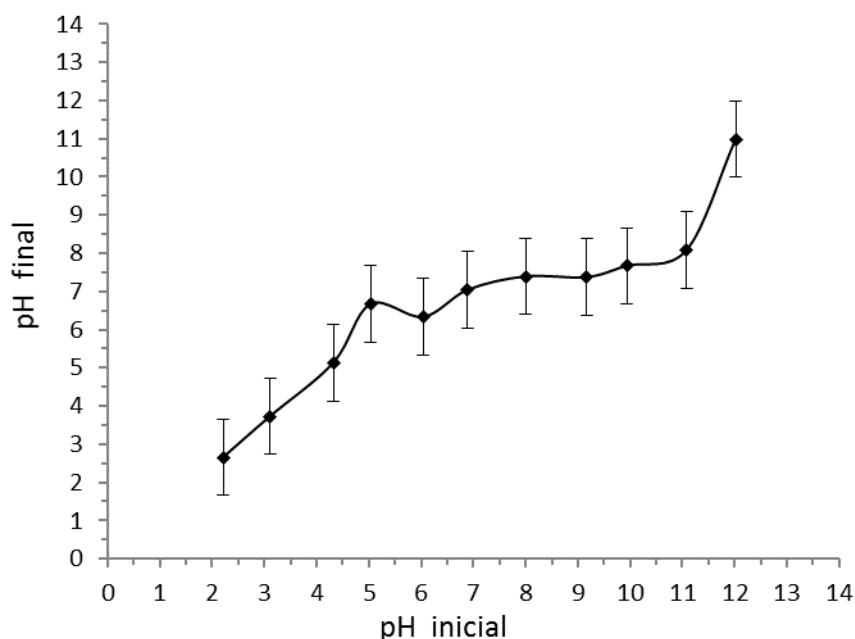


Figura 4.3: Avaliação do pH_{PCZ} para o biocarvão tratado em HCl concentrado e termicamente a 800 °C
fluxo de $N_2(g)$

O valor do pH_{PCZ} para o biocarvão sem tratamento ácido foi de 7,49; já o pH_{PCZ} do biocarvão tratado em HCl concentrado foi de 7,0, e do biocarvão tratado em ácido e termicamente a 800 °C em fluxo de $N_{2(g)}$ foi 7,12. Estes valores mostram que, como esperado, devido ao tratamento físico e químico realizado, o pH_{PCZ} apresenta valores diferentes para os biocarvões. Abaixo, para melhor entendimento, tem-se a Tabela 4.2 com os valores do pH e pH_{PCZ} dos biocarvões:

Tabela 4.2: pH e pH_{PCZ} dos biocarvões

Biocarvão	pH	pH_{PCZ}
Biocarvão sem tratamento ácido	9,30	7,49
Biocarvão tratado em HCl concentrado	8,30	7,0
Biocarvão tratado em HCl concentrado e termicamente a 800 °C ($N_{2(g)}$)	8,85	7,12

Comparando os valores de pH e pH_{PCZ} mostrados na Tabela 4.2, nota-se que tanto o biocarvão sem tratamento ácido quanto os tratados possuem superfície

ligeiramente básica, ou seja, a superfície é carregada negativamente, facilitando a adsorção de moléculas com carga positiva.

4.3. Tamanho de partícula

Quanto maior a área superficial de uma partícula, maior a eficiência do processo de adsorção. A superfície específica de um material é maior quanto menor for a partícula que o compõe. Então, quando se tem partículas maiores, partes internas das partículas não são disponibilizadas para a adsorção, dificultando este processo, sendo favorável a presença de partículas menores (BALDISSARELLI, 2006).

A análise de tamanho de partícula do biocarvão sem tratamento ácido mostrou que este tem distribuição de tamanho de partícula com tamanho médio de $11,7 \pm 0,7$ micrômetros. Já quando este é tratado em HCl e também sofre tratamento térmico à 800°C em fluxo de $\text{N}_{2(\text{g})}$ ocorre uma redução do tamanho de partículas entre 70% e 80% se comparado com o biocarvão sem nenhum tratamento. Os resultados estão expressos na Tabela 4.3:

Tabela 4.3: Resultados da análise de tamanho de partícula

Biocarvão	Tamanho de partícula (μm)
Biocarvão sem lavagem em ácido	$11,7 \pm 0,7$
Biocarvão lavado em HCl concentrado	$2,02 \pm 0,05$
Biocarvão lavado em HCl concentrado e tratado termicamente a 800°C ($\text{N}_{2(\text{g})}$)	$2,59 \pm 0,05$

O tratamento ácido, além de promover a limpeza do material com a retirada de alcatrão, creosoto e naftas; possivelmente colapsou a estrutura de carbono, levando a uma diminuição no tamanho de partícula. O tratamento térmico em uma temperatura elevada leva à sinterização do material.

4.4. Análise térmica

As análises térmicas dos biocarvões são apresentadas na Figura 4.4 De acordo com os termogramas, ocorre uma pequena perda de massa próximo a 100°C para todos os biocarvões, relacionada à perda de umidade da amostra (SCHETTINO JUNIOR, 2004). Os biocarvões sem tratamento térmico e tratado em HCl concentrado apresentam perda de massa igual a 55% e 45%, respectivamente. O biocarvão tratado em HCl concentrado e 800°C mostrou-se mais estável termicamente, apresentando apenas a perda de massa, cerca de 15%, relacionada à umidade, num comportamento análogo àquele observado para os carvões ativos comerciais.

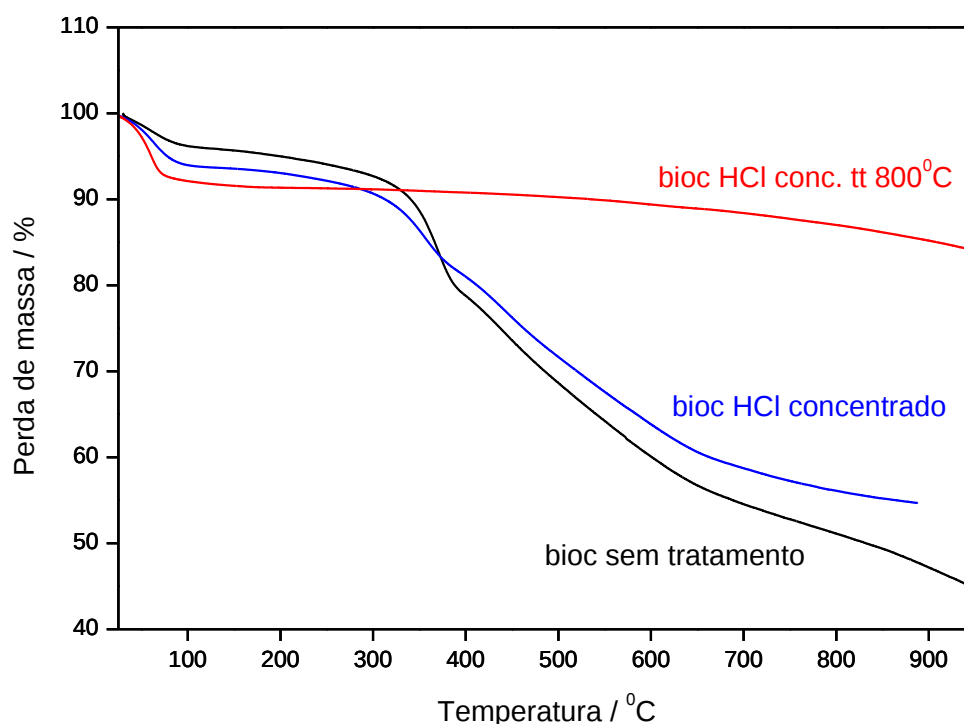


Figura 4.4: Termogramas dos biocarvões: atmosfera de nitrogênio $N_{2(g)}$, fluxo 50 mL L⁻¹, razão de aquecimento 10 °C min⁻¹, temperatura final de 900 °C.

4.5. Análise do espectro infravermelho do biocarvão

As propriedades do biocarvão irão depender do material que lhe deu origem e também das condições em que ele foi pirolisado (REEVES, 2012). A espectroscopia no infravermelho por reflexão difusa com transformada de Fourier (DRIFTS) é uma técnica eficiente e rápida para a caracterização do biocarvão, que pode ajudar a compreender a sua estrutura superficial (REEVES, 2012).

Com o aumento da temperatura, mostrado por Reeves (2012), as bandas devido aos estiramento aromático C-H (em 3050 cm^{-1}) e alifático (em 2090 cm^{-1}) se tornam menos intensas que as bandas relativas à deformação de H fora do plano em estruturas aromáticas multi-substituídas que aparecem em 882 , 818 , e 754 cm^{-1} (REEVES, 2012).

Após o processo de pirólise a estrutura do carvão torna-se cada vez mais parecida com o grafite, com carbonos sem estruturas alifáticas. Isto pode ser observado pela atribuição do alongamento das bandas em 2900 cm^{-1} . Como o biocarvão utilizado é proveniente de serragem, observa-se esta característica pela perda de grupos lignocelulósicos na banda de estiramento O-H em cerca de 3400 cm^{-1} . Esta banda é característico da matéria-prima utilizada para a produção do biocarvão (REEVES, 2012).

Também foram observadas na estrutura do biocarvão, as características associadas com estiramento O-H, C=C e C=O na região $1740\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$, deformação de alcenos aromáticos C=C e C-H em $1500\text{-}1100\text{ cm}^{-1}$, juntamente com estiramento simétrico C-O-C 1097 cm^{-1} , característica da celulose e hemicelulose. Há também bandas de absorção decorrentes da vibração dos planos de C-H aromático entre 723 a 890 cm^{-1} (LEE, 2010).

A Figura 4.5 a seguir mostra que o tratamento do biocarvão em HCl, nas condições do experimento, não alterou de forma significativa a superfície do biocarvão, mas quando ele é tratado fisicamente em atmosfera de $\text{N}_{2(g)}$ a 800°C a sua estrutura mudou totalmente, se comparado com o tratamento químico realizado somente em ácido. Isso é observado pelo desaparecimento das bandas características. Observa-se também a perda de umidade, visto que a banda à 3360 cm^{-1} corresponde à vibração de alongamento dos grupos -OH que mostra a presença de água ligada, e com o tratamento térmico ela desaparece (AHMAD, 2014). Estes resultados corroboram os termogramas

apresentados na Figura 4.4, onde observa-se uma perda de massa referente à perda de umidade da amostra.

Tal resultado permite inferir que como o biocarvão perdeu vários grupamentos químicos incluindo grupos ácidos e -OH, provavelmente sua estrutura se tornou um pouco mais hidrofóbica. Entretanto, pelo experimento do PCZ realizado, pode-se afirmar que a mesma ainda deve continuar com alguns grupos carregados negativamente. Tal estrutura torna-se propícia para adsorver moléculas tais como o propranolol, que apresenta uma amina em sua estrutura, além de anéis aromáticos.

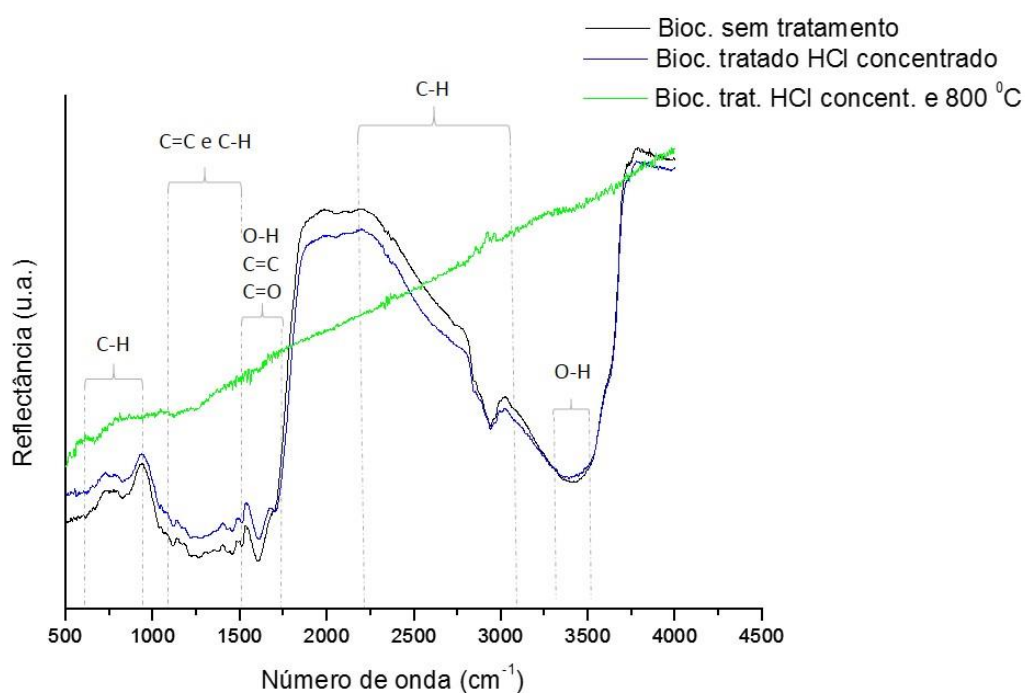


Figura 4.5: Espectros de infravermelho do biocarvão sem tratamento, tratado em HCl concentrado e também fisicamente a 800 °C em fluxo de $\text{N}_{2(g)}$.

CAPÍTULO 5

TESTES DE ADSORÇÃO

5.1. Influência do tratamento ácido do biocarvão no processo de adsorção

O tratamento ácido dos biocarvões e posterior lavagem em água, é utilizado para a retirada de impurezas que possam estar presentes na superfície. A lavagem em água também tem a finalidade de ajustar o pH (BRINQUES, 2005).

Para saber se o tratamento ácido em HCl influenciou no processo de adsorção, foi realizada a lavagem do material em HCl concentrado: Cada amostra do biocarvão foi mantida em agitação por 24 h em quantidade suficiente do ácido para a agitação, e posteriormente, foi filtrada e lavada com água destilada. Foi levada para a estufa, e colocada em dessecador para resfriar até atingir a temperatura ambiente e ser armazenada.

Na figura 5.1 a seguir, tem-se a a adsorção do propranolol em solução 50 mg L⁻¹ pelo biocarvão sem tratamento ácido e pelo biocarvão tratado quimicamente em HCl concentrado.

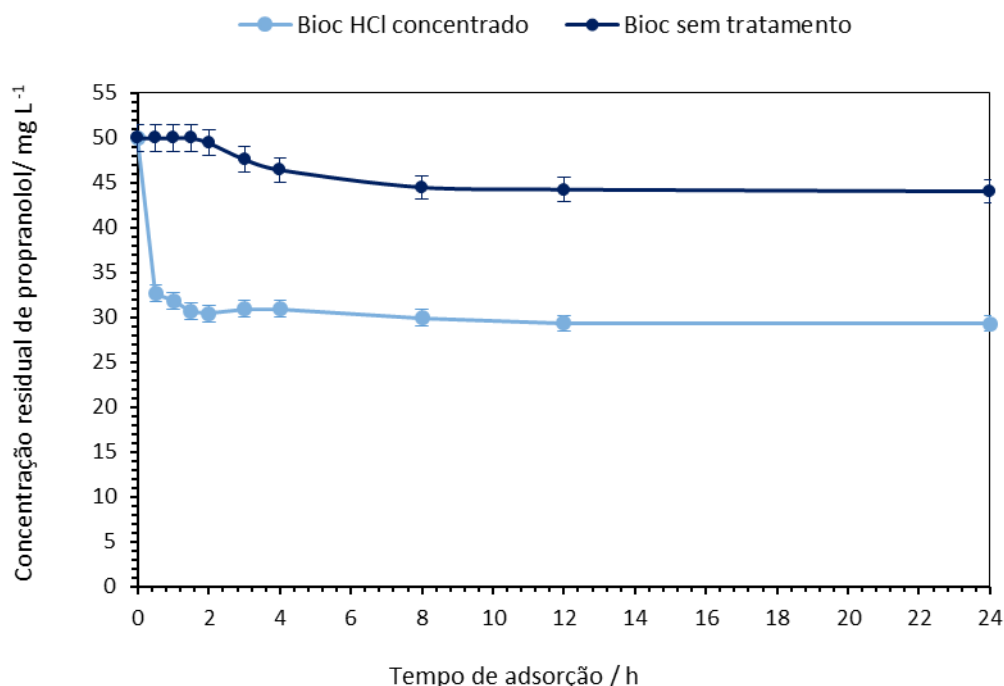


Figura 5.1: Tempo de equilíbrio de adsorção do biocarvão sem tratamento ácido e do biocarvão tratado em HCl concentrado.

A taxa de adsorção tende a aumentar com o passar do tempo até atingir um estado de equilíbrio. Este momento é chamado de tempo de equilíbrio de adsorção, onde

a quantidade adsorvida se iguala com a quantidade de dessorvida (BALDISSARELLI, 2006). Pôde-se observar que a partir de 1,5 horas a adsorção que ocorre não é considerada mais significativa em termos de quantidade de adsorbato adsorvido, ou seja, praticamente não ocorre mais a adsorção.

A figura anterior mostra que com o tratamento ácido do biocarvão em HCl concentrado obteve-se uma melhora no processo de adsorção do propranolol, mas ainda tem-se uma adsorção pouco eficiente, uma vez que a quantidade adsorvida está em torno de 40%. Para o biocarvão sem nenhum tratamento foi observada uma adsorção de aproximadamente 10% do fármaco em solução.

Pode-se observar a veracidade dos resultados de adsorção, pois corroboram os resultados do espectro do IV (Figura 4.6), os quais mostram que somente o tratamento em HCl não foi capaz de modificar a superfície do biocarvão significativamente. No entanto, os ensaios de adsorção mostraram que, apesar dos espectros IV não apresentarem grandes diferenças, houve aumento na porosidade, visto que a adsorção do propranolol pelo biocarvão tratado com HCl concentrado é maior do que a observada para o biocarvão sem tratamento.

5.2. Influência da temperatura do tratamento térmico do biocarvão em fluxo de $N_{2(g)}$ no processo de adsorção

Foi realizada a ativação física do biocarvão lavado em HCl concentrado em atmosfera de N_2 em diferentes temperaturas: 200, 400, 600 e 800 °C.

Os resultados obtidos estão mostrados na Figura 5.2. Observa-se que os biocarvões tratados termicamente a temperaturas mais baixas, 200, 400 e 600 °C, não se mostraram muito eficientes na adsorção do propranolol, com adsorção de somente 30% deste em solução, se comparados com o biocarvão tratado em HCl concentrado e o biocarvão tratado a 800 °C. Para o biocarvão tratado a 800 °C obteve-se os melhores resultados, com adsorção de aproximadamente 84 % do composto.

A eficiência no processo de adsorção pelo biocarvão tratado termicamente a 800°C pode ser justificado pelo aumento de sítios de adsorção livres, pois em elevadas temperaturas tem-se a remoção de alguns grupos funcionais, tornando a superfície do biocarvão mais hidrofóbica, favorecendo a adsorção de contaminantes emergentes com característica menos polares, como o propranolol (AHMAD, 2014). Possivelmente na

superfície do biocarvão havia a presença de grupos que são pouco voláteis, e com o aumento da temperatura ocorreu a desobstrução dos poros, promovendo o aumento de toda área superficial (SILVA, 1999). Este fato também pode ser observado pela análise das TGs, em que se nota grande perda de massa à partir de 350°C, indicando que alguns grupos saíram da superfície com o aquecimento. Pela TG do biocarvão tratado termicamente à 800°C, é possível perceber que o biocarvão se mostrou mais estável após o tratamento térmico, ou seja, os grupos que os outros biocarvões sem tratamento térmico estão perdendo quando realiza-se a TG já foram perdidos quando este foi tratado termicamente.

Este resultado também pode ser observado pela análise do espectro de IV. As bandas a 2920 e 2850 cm^{-1} são atribuídas à vibrações de alongamento ($-\text{CH}_2$), que sugerem a presença de grupos alifáticos lineares longos na biomassa, os quais desaparecem em altas temperaturas, juntamente com o desaparecimento das bandas de estiramento $\text{C}=\text{O}$ e $\text{C}=\text{C}$ próximo à 1504-1630 cm^{-1} , que estão relacionadas com o teor de lignina presente na biomassa, sugerindo, portanto, a perda da sua estrutura original. O aumento da temperatura no tratamento térmico também dá origem à junção de grupos aromáticos, ou seja, biocarvões com alta aromaticidade e baixa polaridade (AHMAD, 2014).

O propranolol, apesar de ter grupos polares em sua estrutura, apresenta também anéis aromáticos de caráter apolar. Contudo, mediante à pequena solubilidade deste fármaco em água, que é cerca de 60 mg por litro, pode-se perceber que o mesmo apresenta predominantemente caráter relativamente apolar. Portanto, quanto mais hidrofóbica se tornar a superfície do biocarvão, maior é a adsorção do propranolol, como pode ser observado na Figura 5.2. Mais uma vez estes dados corroboram com o espectro de IV, o qual mostrou claramente que o biocarvão tratado com HCl e aquecido a 800°C perde as bandas características de grupamentos polares, adquirindo portanto, uma superfície mais apolar.

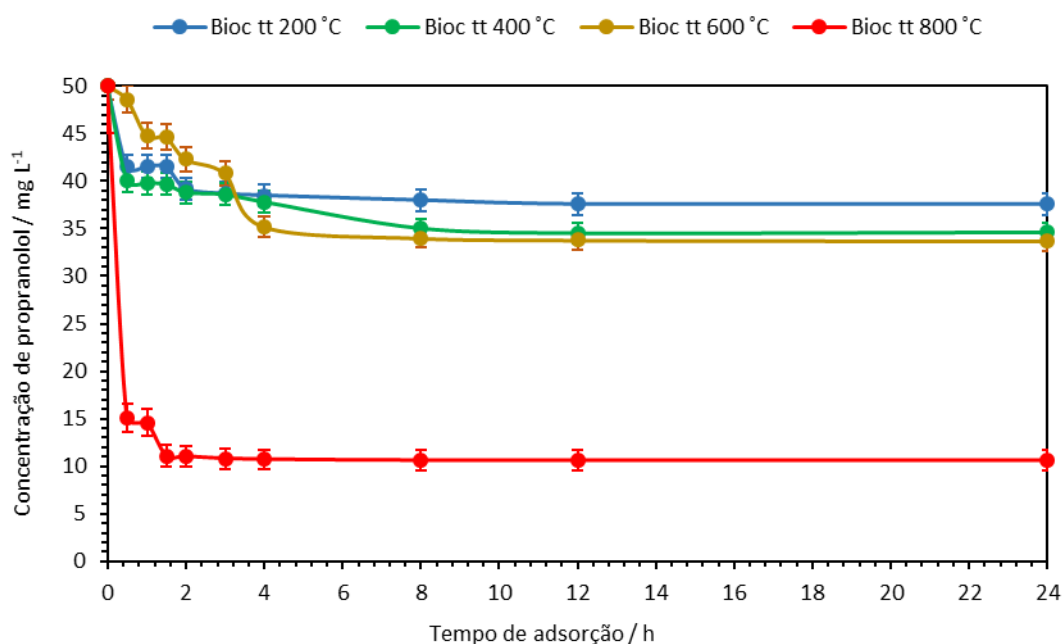


Figura 5.2: Tempo de equilíbrio de adsorção do propranolol por biocarvão tratado em HCl concentrado e tratado termicamente em $N_{2(g)}$ nas temperaturas de 200, 400, 600 e 800 °C.

5.3. Isotermas de adsorção

Foram obtidas as isotermas de adsorção segundo os modelos de Langmuir e de Freundlich para o biocarvão sem tratamento e para o biocarvão tratado em HCl e termicamente a 800 °C. Através dos experimentos de adsorção realizados, calculou-se a quantidade de adsorbato adsorvida pela fase sólida no equilíbrio (Q_e) e a concentração do adsorbato presente na fase líquida no equilíbrio (C_e). As Figuras 5.3 e 5.4 mostram as isotermas obtidas.

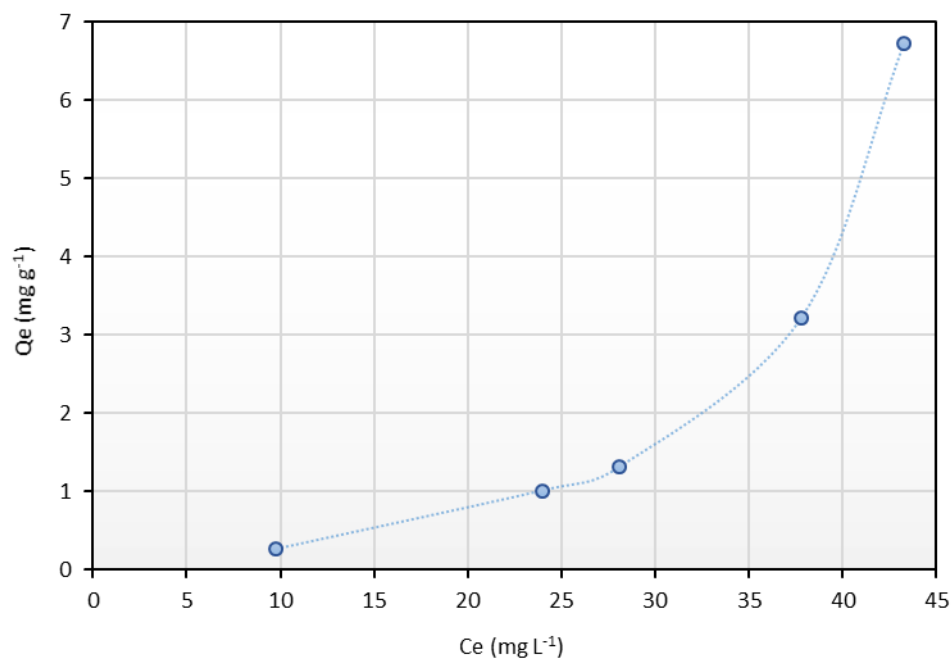


Figura 5.3: Isotherma de adsorção do propranolol por biocarvão sem tratamento.

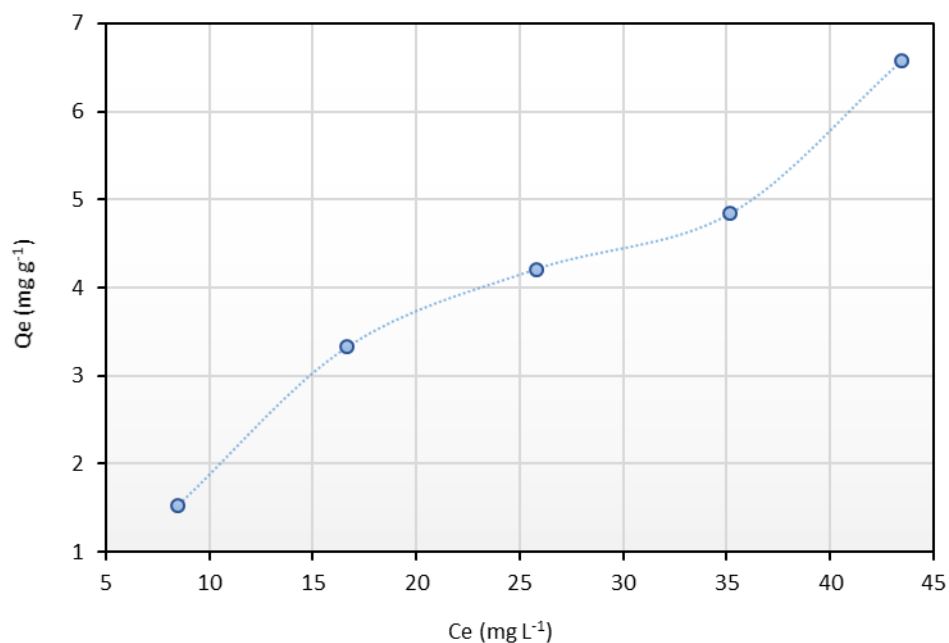


Figura 5.4: Isotherma de adsorção do propranolol por biocarvão tratado em HCl concentrado e 800°C.

Quando as isotermas mostradas nas Figuras 5.3 e 5.4 são comparadas às mostradas nas Figuras 2.1 e 2.2, vê-se que a adsorção do propranolol pelo biocarvão sem tratamento pode ser classificada como não favorável e do tipo III, onde tem-se

Capítulo 5

interações fracas entre o propranolol e o biocarvão, e a superfície do biocarvão apresenta-se meso e macroporosa, o que dificulta a interação adsorbato/adsorvente. Já para o biocarvão tratado em HCl concentrado e a 800°C, a adsorção pode ser considerada favorável e do tipo IV, refletindo o fenômeno da condensação capilar e sugerindo que este biocarvão tem estrutura mesoporosa.

As Figuras 5.5 e 5.6 mostram os ajustes aos modelos de Langmuir e Freundlich para cada biocarvão.

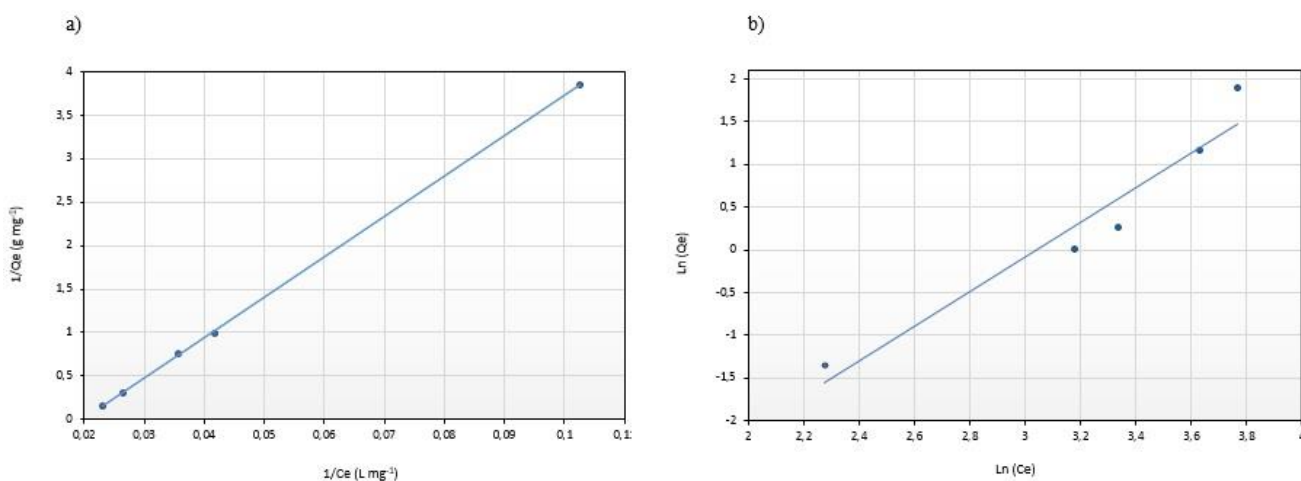


Figura 5.5: Forma linearizada da isoterma de adsorção do propranolol: (a) pelo modelo de Langmuir ($R^2 = 0,99$) e (b) pelo modelo de Freundlich ($R^2 = 0,93$). Utilizando como adsorvente o biocarvão sem tratamento.

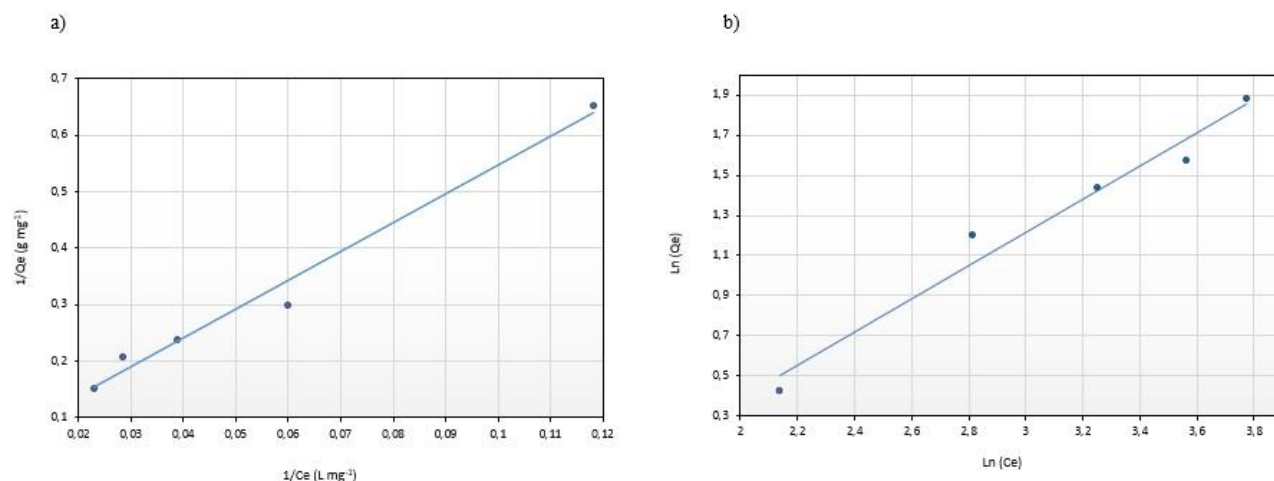


Figura 5.6: Forma linearizada da isoterma de adsorção do propranolol: (a) pelo modelo de Langmuir ($R^2 = 0,98$) e (b) pelo modelo de Freundlich ($R^2 = 0,96$). Utilizando como adsorvente o biocarvão tratado em HCl concentrado e 800°C.

Capítulo 5

Observando as Figuras 5.5 e 5.6, verifica-se que tanto para o biocarvão sem tratamento quanto para o tratado, ao se aplicar os modelos de Langmuir e Freundlich, o que melhor se ajustou foi o modelo de Langmuir.

Os parâmetros resultantes da linearização relativa aos dois modelos aplicados para os dados de adsorção do propranolol pelos biocarvões sem tratamento e tratado, são apresentados na Tabela 5.1.

Tabela 5.1: Resultados a partir da linearização dos modelos de Langmuir e Freundlich para adsorção do propranolol utilizando o biocarvão sem tratamento e tratado em HCl e 800°C.

AMOSTRAS	LANGMUIR				FREUNDLICH		
	$Q_{\max}$ (mg g ⁻¹)	K_L (L mg ⁻¹)	R^2	R_L	K_f (L mg ⁻¹)	n	R^2
Biocarvão sem tratamento	1,09	$1,97 \cdot 10^{-2}$	0,99	1,00	$2,08 \cdot 10^{-3}$	0,49	0,93
Biocarvão tratado HCl concentrado e 800°C	27,93	5,46	0,98	0,80	0,27	1,20	0,96

Na tabela acima, K_f é o coeficiente de equilíbrio (L.mg⁻¹), o qual está relacionado com a capacidade de adsorção e números de sítios que propiciam a adsorção. R^2 é o coeficiente de determinação, n é o coeficiente que relaciona a intensidade de adsorção, sendo que entre 1 e 10 a adsorção é considerada favorável. $Q_{\max}$ é quantidade máxima de adsorbato que o adsorvente é capaz de adsorver (mg.g⁻¹) e K_L é a constante relacionada à afinidade entre o adsorbato e o adsorvente (L.mg⁻¹).

Pelos dados mostrados na tabela acima, pode-se inferir que tanto o biocarvão sem tratamento, quanto o biocarvão tratado em HCl concentrado e 800°C se comportaram segundo a isoterma de Langmuir para a adsorção do propranolol. Pode-se concluir então, que a adsorção ocorre em monocamada, em superfície uniforme, à temperatura constante, e em sítios ativos específicos na superfície do adsorvente (LIU, 2012; FERNANDES, 2010, GUIMARÃES, 2006). As energias de adsorção de cada sítio ativo são iguais, possuem capacidade de adsorver apenas uma molécula, e estas não interagem entre si (NUNES, 2009, SCHNEIDER, 2008).

Para o biocarvão sem tratamento, o valor de R^2 para Langmuir foi de 0,99 e para Freundlich 0,93. Já para o biocarvão tratado em HCl concentrado e 800°C o R^2 para Langmuir foi de 0,98 e para Freundlich 0,96.

O valor de $Q_{\max}$ para o biocarvão sem tratamento foi de 1,09 mg.g⁻¹ e o valor de K_L foi de $1,97 \cdot 10^{-2}$ L.mg⁻¹. Já para o biocarvão tratado em HCl concentrado e 800°C foram obtidos os valores de 27,93 mg.g⁻¹ e 5,46 L.mg⁻¹ para $Q_{\max}$ e K_L , respectivamente, indicando que após o tratamento, obteve-se uma melhora no processo de adsorção, e, consequentemente, maior afinidade pela molécula de propranolol. Estes resultados também corroboram com os obtidos na análise de infravermelho, que nos mostra que o tratamento térmico realmente modificou a estrutura superficial do biocarvão, o que possivelmente tornou a sua superfície mais hidrofóbica, aumentando a afinidade pela molécula propranolol. O valor de R_L para o biocarvão sem tratamento foi 1,00; o que nos informa que a isoterma é linear. Já para o biocarvão tratado em HCl concentrado e 800°C, o R_L foi de 0,80, proporcionando uma isoterma favorável.

Observa-se que a menor polaridade do biocarvão causada pelo tratamento químico e térmico realizados, melhorou a interação entre adsorvente e adsorbato, favorecendo a adsorção de uma maior quantidade do composto. Mas o tratamento térmico também pode ter proporcionado uma variedade de tamanhos de poros, o que justifica a pequena redução do coeficiente de determinação (R^2) (RESENDE, 2013; SCHWANKE, 2003).

CAPÍTULO 6

TESTES DE DEGRADAÇÃO

6.1. Influência dos POAs (UV, H₂O₂, H₂O₂/ UV)

Para se verificar a influência da radiação ultravioleta, após o tempo de equilíbrio de adsorção de 1,5h, cada mistura foi exposta à luz UV, sob constante agitação. As reações envolvendo H₂O₂ e H₂O₂/ UV, foram expostas à radiação ultravioleta em tempos determinados de 30 min e 1h, também em agitação constante. Após a exposição, as mesmas foram filtradas usando-se seringa e filtro acoplado de 0,45 µm. Posteriormente, as amostras foram analisadas em espectrofotômetro UV-vis no λ igual 290 nm, característico do propranolol. Os resultados do teste de degradação por POAs (UV, H₂O₂, H₂O₂/ UV) são apresentados na Figura 6.1 a seguir:

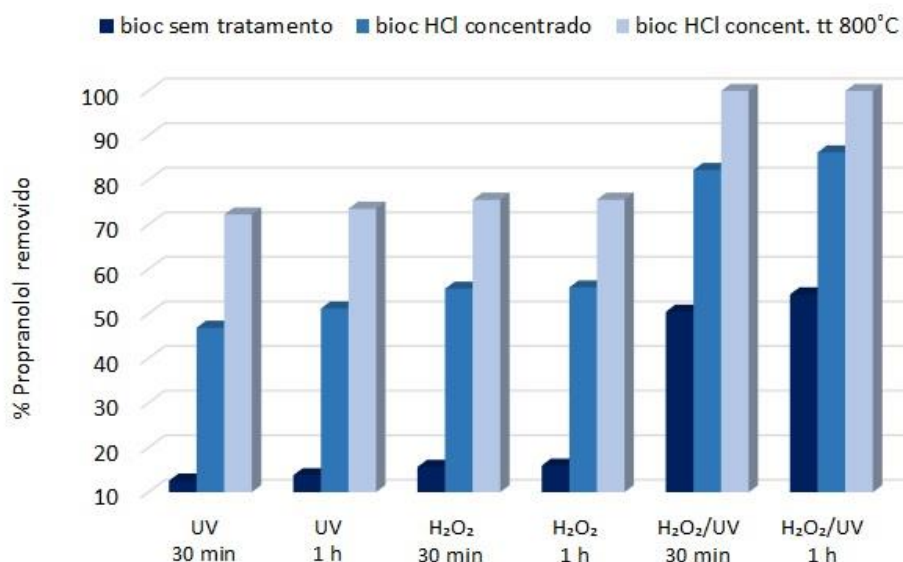


Figura 6.1: Propranolol frente aos POAs em tempos de exposição de 30 min e 1h, após tempo de equilíbrio de adsorção de 1,5h por biocarvão .

Pelos dados acima, pode-se observar que usando-se os processos oxidativos H₂O₂ e UV separadamente e em diferentes tempos de exposição, o propranolol persiste em solução para ambos os sistemas. Já quando esses dois processos oxidativos são associados (H₂O₂/UV), ocorre a diminuição da concentração de propranolol no meio, principalmente para o sistema em que se associou biocarvão tratado em HCl e 800°C ao sistema H₂O₂/UV. Neste caso, houve a completa remoção do propranolol em meio aquoso, o que pode estar relacionado com o aumento da porosidade do biocarvão após o

tratamento térmico, que levou a uma menor quantidade de propranolol presente em solução, sendo mais fácil de degradar esta pequena quantidade.

Também foram realizados experimentos onde apenas o propranolol foi submetido aos tratamentos com os POAs, sem a adição do biocarvão (Figura 6.2).

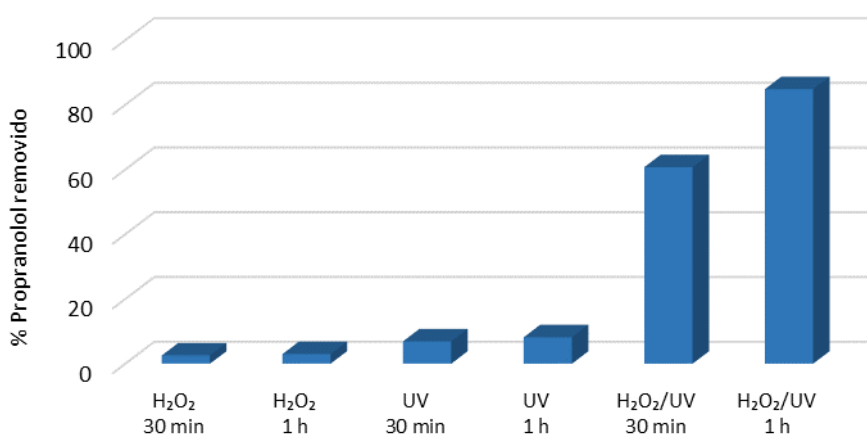


Figura 6.2: Degradação do propranolol sob ação dos POAs em tempos de exposição de 30 min e 1h sem o processo de adsorção.

Estes resultados evidenciaram que o tratamento utilizando o biocarvão apresentou excelente eficiência, pois, testes utilizando apenas UV, H₂O₂ e UV/H₂O₂ sem a presença do biocarvão, mostraram que ocorre a degradação do propranolol, entretanto, não há a remoção total do mesmo em solução. Sendo assim, a adsorção do propranolol por biocarvão de serragem associado aos POAs remove com eficácia o propranolol do meio aquoso, como observado na Figura 6.1.

6.2. Análise de carbono orgânico total (COT)

A análise de carbono orgânico total (COT) foi realizada para determinar a quantidade de carbono orgânico total em solução após o processo de adsorção e se realmente ocorreu a mineralização do propranolol após os POAs.

Pela análise de carbono orgânico total (Figura 6.3), observou-se que tanto no processo de adsorção quanto no de degradação tem-se uma quantidade ainda significativa de carbono orgânico presente em solução para estes sistemas.

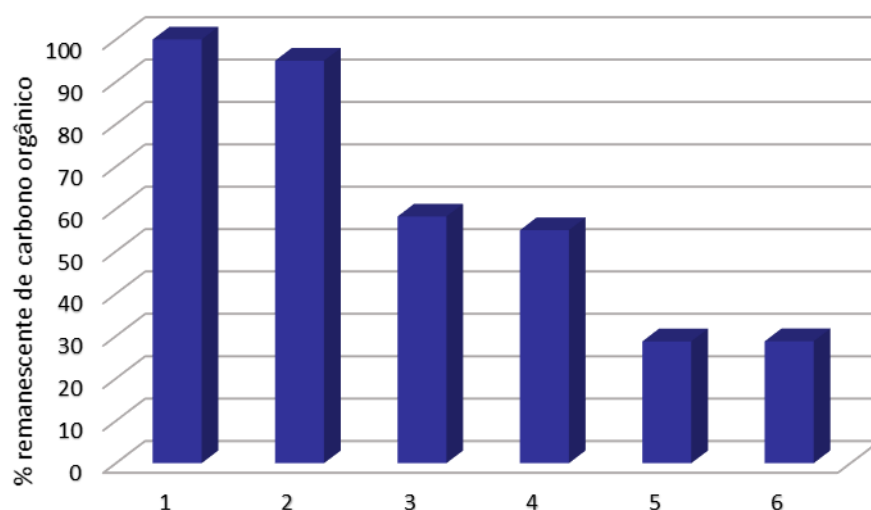


Figura 6.3: Análise de COT: 1- Solução de Propranolol , 2- Propranolol após degradação com $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ 30 min, 3- Após adsorção com Bioc. HCl concentrado, 4- Após adsorção com Bioc. HCl concentrado e $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ 30 min, 5- Após adsorção com Bioc. HCl concentrado t.t. 800 °C, 6- Após adsorção com Bioc. HCl concentrado t. t.800 °C e $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ 30 min.

Pelos dados acima, para os processos de adsorção, a porcentagem de COT está relacionada ao propranolol que ainda se encontra presente em solução. Já em relação aos testes em que se utilizou o processo oxidativo $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ por 30 min, possivelmente houve a formação de produtos de degradação do propranolol, evidenciando que em tais sistemas não ocorre o processo de mineralização. Este fato pode ser justificado pela alta quantidade de carbono orgânico que ainda permanece em solução após o processo de degradação. Outro fato que corrobora com a formação dos produtos de degradação é que após a adsorção com biocarvão tratado em HCl e termicamente a 800°C (Figura 6.1), ocorre o desaparecimento do seu comprimento de onda característico em 290 nm, e, mesmo assim, a taxa de COT ainda permanece elevada.

CAPÍTULO 7

INDICAÇÃO DA ECOTOXICIDADE DO PROPRANOLOL

Saber o grau de toxicidade de um composto, e de seus produtos de degradação, é de extrema importância quando é possível que o mesmo possa alcançar os recursos hídricos.

Desta forma, neste trabalho, a possível toxicidade do propranolol e seus produtos de degradação foi avaliada pela utilização de um teste biológico com o microcrustáceo *Artemia salina*.

Os bio-ensaios feitos com *Artemia salina* para analisar a toxicidade da solução de propranolol 50 mg L⁻¹ e das soluções tratadas, são apresentados na Tabela 7.1.

Tabela 7.1: Resultados dos testes de ecotoxicidade do propranolol e seus produtos de degradação

DILUIÇÃO	Solução de propranolol 50 mg L ⁻¹		Solução de propranolol 50 mg/ L + H ₂ O ₂ /UV 30 min		Solução de propranolol após adsorção por bioc. tratado HCl concentrado e 800°C		Solução de propranolol após adsorção por bioc. tratado HCl [] e 800°C + H ₂ O ₂ /UV 30 min	
	Vivas	Mortas	Vivas	Mortas	Vivas	Mortas	Vivas	Mortas
50%	10	0	7	3	10	0	8	2
50%	10	0	7	3	10	0	9	1
50%	10	0	7	3	10	0	9	1
25%	10	0	10	0	10	0	10	0
25%	10	0	9	1	10	0	10	0
25%	10	0	8	2	10	0	9	1
10%	10	0	10	0	10	0	10	0
10%	10	0	10	0	10	0	10	0
10%	10	0	9	1	10	0	10	0
Controle	10	0	10	0	10	0	10	0
Controle	10	0	10	0	10	0	10	0
Controle	10	0	10	0	10	0	10	0

Pelos resultados apresentados, foi observado que o propranolol não apresentou toxicidade para as *Artemias salinas*, visto que em todas concentrações dos bio-ensaios realizados não houve mortes. Entretanto, quando a solução de propranolol foi exposta à H₂O₂/UV por 30 min ocorreu a morte de algumas *Artemias*, sendo que em concentração de 50% de propranolol observou-se a morte de 30% das *Artemias*, concentração de 25%

morte de 10%, e em concentração de 10% morte de 3%. Isso significa que os produtos de degradação do propranolol apresentam alguma toxicidade. É importante ressaltar que a solução de H_2O_2 na concentração utilizada de $0,2 \text{ mol L}^{-1}$, não apresenta toxicidade para as *Artemias salinas*.

O mesmo ensaio foi realizado após a adsorção do propranolol por biocarvão tratado em HCl concentrado e termicamente a 800°C . Neste experimento também não se observou a morte das *Artemias salinas*, assim como para a solução de propranolol sem o processo de adsorção. Entretanto, quando se utilizou o biocarvão tratado associado ao sistema $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, observou a morte de algumas *Artemias*. Para a solução diluída a 50%, obteve-se morte de 13%. Para a diluição de 25%, morte de 3%. Usando solução diluída a 10% não houve mortes. Como pode ser visto, algumas *Artemias salinas* morreram quando o processo oxidativo avançado $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ foi utilizado. Tal fato ajuda a confirmar que o produto de degradação do propranolol apresenta um certo grau de toxicidade. Além disso, em concentrações maiores de solução de propranolol, houve um maior grau de toxicidade dos produtos de degradação do fármaco.

Mesmo tendo ocorrido a morte de algumas *Artemias*, após o processo de adsorção e degradação, observou-se um número menor de mortes se comparado com a solução de propranolol exposta apenas ao sistema $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ (sem a presença do biocarvão). Desta forma, fica evidente que o sistema biocarvão tratado associado ao processo oxidativo $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ contribui para a diminuição do grau de toxicidade dos produtos de degradação do propranolol.

CAPÍTULO 8

CONCLUSÕES

Pode-se concluir que o biocarvão de serragem sem nenhum tratamento não é um adsorvente adequado para o propranolol. Somente após a ativação química em HCl concentrado e física em fluxo de $N_{2(g)}$ à $800^{\circ}C$, o biocarvão se transformou em um bom adsorvente para a molécula de propranolol nas condições estudadas. Os tratamentos ácido e térmico, modificaram a superfície do biocarvão de serragem, tornando-a menos polar, o que melhorou a afinidade pela molécula do propranolol e aumentou a sua porosidade.

Foi utilizado o sistema H_2O_2/UV por um período de exposição de 30 min para degradar o propranolol que ainda estava presente em solução após o processo de degradação. Observou-se que o sistema é eficiente na remoção do propranolol. Contudo, os testes de ecotoxicidade usando o microcrustáceo *Artemia salina* mostraram que apesar do propranolol não ser ecotóxico, seus produtos de degradação apresentam certa toxicidade.

É possível concluir então, que o biocarvão de serragem é um adsorvente eficiente para o propranolol, desde que sofra tratamento químico e térmico antes de ser utilizado como tal, e que a utilização do sistema H_2O_2/UV é eficaz na degradação do propranolol.

CAPÍTULO 9

PERSPECTIVAS FUTURAS

- ✓ Estudar o processo de ativação química do biocarvão por diferentes ácidos, cloretos e hidróxidos, e examinar a possível formação de grupos superficiais.
- ✓ Testar a adsorção de outros contaminantes emergentes, como por exemplo os hormônios.
- ✓ Estudar e analisar melhor os produtos de degradação do propranolol.

CAPÍTULO 10

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AHMAD, M.; MOON, D. H.; VITHANAGE, M.; KOUTSOSPYROS, A.; LEE, S. S.; YANG, J. E.; LEE, S. E.; JEON, C.; OK, Y. S. Production and use of biochar from buffalo-weed (*Ambrosia trifida* L.) for trichloroethylene removal from water. *J Chem Technol Biotechnol*, v. 89, p. 150–157, 2014.

AHMAD, M.; *et al.* Effects of pyrolysis temperature on soybean stover- and peanut shell-derived biochar properties and TCE adsorption in water. *Bioresource Technology*, vol. 118, p. 536–544, 2012.

ANQUANDAH, G. A. K.; *et al.* Ferrate(VI) oxidation of propranolol: Kinetics and products. *Chemosphere*, vol. 91, p. 105–109, 2013.

ATKINS, P. W., *Physical Chemistry*. 6^a Edition, Oxford University Press, 1998.

BALDISSARELLI, V. Z. Estudo da adsorção do corante reativo preto 5 sobre carvão ativado: caracterização do adsorvente e determinação de parâmetros cinéticos e termodinâmicos. Dissertação (Mestrado- Programa de Pós-Graduação em Química)- Departamento de Química, Universidade Regional de Blumenau-FURB-Blumenau, 2006.

BANSODE, R.R.; LOSSO, J.N.; MARSHALL, W.E.; RAO, R.M.; PORTIER, R.J. Adsorption of volatile organic compounds by pecan shell-and almond shell-based granular activated carbons. *Bioresource Technology*, vol. 90, p. 175–184, 2003.

BARBOSA, L. C. de A. Espectroscopia no infravermelho na caracterização de compostos orgânicos. Viçosa: Ed. UFV, 2007.

BRINQUES, G. B. Adsorção do tolueno de solução aquosa em leito de carvão ativado em planta piloto. 2005. 133 p. Dissertação (Mestrado- Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química) - Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2005.

BROWN, K.; KULIS, J.; THOMSOM, B.; CHAPMAN, T.; MAWHINNEY, D. Occurrence of antibiotics in hospital, residential, and dairy effluent, municipal wastewater, and the rio Grande in New Mexico. *Science of the Total Environment*, vol. 366, p. 772-783, 2006.

BRUNAUER, S.; EMMETT, P.H.; TELLER, E., Adsorption of gases in multimolecular layers. *J. Am. Chem. Soc.*, 60: 309, 1938.

CAO, X.; HARRIS, W. Properties of dairy-manure-derived biochar pertinent to its potential use in remediation. *Bioresource Technology*, vol. 101, p. 5222–5228, 2010.

CASTILLA.M. C. Eliminación de Contaminantes Orgânicos de las aguas mediante adsorción em materiales de carbón. Departamento de Química Inorgânica, Faculdade de Ciências, Universidade de Granada, Espanha, 2004.

CLAUDINO, A. Preparação de carvão ativado a partir de turfa e sua utilização na remoção de poluentes. Florianópolis: Universidade Federal de Santa Catarina, 2003. Dissertação (Mestrado).

CHERN, J. M.; CHIEN, Y. M. Adsorption isotherm of benzoic acid onto activated carbon and breakthrough curves in fixed-bed columns. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Washington, US, v. 40, n.17, p. 3775- 3780, 2011.

CHEN, B.; CHEN, Z. Sorption of naphthalene and 1-naphthol by biochars of orange peels with different pyrolytic temperatures. *Chemosphere*, vol, 76, p. 127–133, 2009.

CORNELISSEN, G.; GUSTAFSSON, O.; BUCHELI, T.D.; JONKER, M.T.O.; KOELMANS, A.A.; VAN NOORT, P.C.M. Extensive sorption of organic compounds to black carbon, coal, and kerogen in sediments and soils: Mechanisms and consequences for distribution, bioaccumulation, and biodegradation, *Environ. Sci. Technol*, vol. 39, p. 6881–6895, 2005.

CREMASCO, M. A.; NAZARENO, B. P. Análise termogravimétrica do óleo essencial de pimenta longa (*Piper hispidinervium* C. DC). *Acta Amazônica*, vol. 41, n.2, p. 275 – 278, 2011.

CUSSLER, E. L. Diffusion: mass transfer in fluid systems. 2 ed. Cambridge; New York: Cambridge University, 580p, 1997.

CRUZ JUNIOR, O. F. Produção de carvão ativado a partir de produtos residuais de espécies nativas da região amazônica. 2010. 75 p. Dissertação (Mestrado - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campus Curitiba, Manaus, 2010.

DASTGHEIB, S. A.; KARANFIL, T. Adsorption of oxygen by heat-treated granular and fibrous activated carbons. *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 274, p. 1–8, 2004.

DOERR-MACEWEN, N.A.; HAIGHT, M.E. Expert stakeholders' views on the management of human pharmaceuticals in the environment. *Environ. Manage*, vol. 38, p. 853–866, 2006.

DOLCI, H. A. Avaliação do desenvolvimento de mudas de eucalyptus dunnii utilizando biocarvão e adubo em substratos. 2011. 28 p. Trabalho de Conclusão de Curso (Departamento de Engenharia Florestal)-Setor de Ciências Agrárias e Ambientais da Universidade Estadual do Centro Oeste, Irati, 2011.

FERNANDES, F. L. Carvão de endocarpo de coco da baía ativado quimicamente com $ZnCl_2$ e fisicamente com vapor d'água: produção, caracterização, modificações químicas e aplicação na adsorção de íon cloreto. 2008. 92 p. Tese (Doutorado - Programa de Pós-Graduação em Química) - Centro de Ciências Exatas e da Natureza da Universidade Federal da Paraíba, João pessoa, 2008.

FERNANDES, K. A. N. *et al.* Uso de carvão ativado de endocarpo de coco no tratamento de água. XI Salão de Iniciação Científica – PUCRS, 09 a 12 de agosto de 2010.

FRITZ, W. and SCHLÜNDER, E.U. Competitive adsorption of two dissolved organics onto activated carbon – I Adsorption Equilibria, *Chemical Engineering Science*, vol. 36, p. 721-730, 1981.

FUNGARO, D. A; BRUNO, M. Remoção de azul de metileno de solução aquosa usando zeólitas sintetizadas com amostras de cinzas de carvão diferentes. *Quim. Nova*, vol. 32, n. 4, p. 955-959, 2009.

GABBOTT, P. Principles and applications of thermal analysis. *Wiley- Blackwell*: 1 ed, novembro, 2007.

GAMA, M. R. Processos Fenton como Alternativa na Remoção de Interferentes Endócrinos e outros Micropoluentes Ambientais. *Rev. Virtual Quim.*, vol. 4, n. 6, p. 777-787, 2012.

GUIJARRO-ALDACO *et al.* Improving the adsorption of heavy metals from water using commercial carbon modified with egg shell wastes. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, vol. 50, p. 9354-9362, 2011.

GUILARDUCI, V.V.S. *et al.* Adsorção de fenol sobre carvão ativado em meio alcalino. *Quim. Nova*, vol. 29, n. 6, p. 1226-1232, 2006.

GUIMARÃES, I. da S. Oxidação de carvões ativados de endocarpo de coco da baía com soluções de HNO₃ e uma investigação sobre o método de Boehm. 2006. 63 p. Dissertação (Mestrado - Programa de Pós-Graduação em Química) - Centro de Ciências Exatas e da Natureza da Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2006.

GOMES, K. de S. Estudo da degradação de poluentes emergentes utilizando rejeitos de minérios de ferro e processos oxidativos avançados. Monografia (Trabalho de conclusão de curso - Obtenção do título bacharel em bioquímica) - Centro de Ciências da Saúde da Universidade Federal de São Joao Del-Rei - Campus Centro-Oeste Dona Lindu, Divinópolis, 2011.

HUGGET, D.B.; BROOKS, B.W.; PETERSON, B.; FORAN, C.M.; SCHLENK, D. Toxicity of Select Beta- Andrenergetic receptor Blocking Pharmaceuticals (B-Blockers) to Aquatic Organisms. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, vol. 43, p. 229-235, 2002.

HUGGETT, D.B.; *et al.* Determination of beta-adrenergic receptor blocking pharmaceuticals in United States wastewater effluent. *Environ. Pollut.* vol. 121, n. 2, p. 199–205, 2003.

JAPANESE INDUSTRIAL STANDARD. JIS 1474- Test methods for activated carbon. *Japanese Standards Association*, Tokyo, 1992.

JANKOWSKA, H.; SWIATKOWSKI, A.; CHOMA, J. *Active carbon*, Chichester: Ellis Horwood, 1991.

KAHLOW, S., 2007, “Pirolise de polipropileno pós-consumo visando a obtenção de novos produtos” (Dissertação de Mestrado) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), Curitiba, PR, 2007.

KASOZI, G.N.; ZIMMERMAN, A.R.; NKEDI-KIZZA, P.; GAO, B. Catechol and humic acid sorption onto a range of laboratory-produced black carbons (biochars). *Environ. Sci. Technol*, vol. 44 , p. 6189–6195, 2010.

KIBBEY, T.C.G.; PARUCHURI R.; SABATINI, D.A.; CHEN, L. Adsorption of Beta Blockers to Environmental Surfaces. *Environmental Science and Technology*, vol.41, p. 5349-5356, 2007.

KLASSON, K.T.; WARTELLE, L.H.; LIMA, I.M.; MARSHALL, W.E.; AKIN, D.E. Activated carbons from flax shive and cotton gin waste as environmental adsorbents for the chlorinated hydrocarbon trichloroethylene. *Bioresour. Technol.* vol. 100, p. 5045–5050. 2009.

KRUOPIENĖ, J.; DVARIONIENĖ, J. Management of Environmental Risks in the Life Cycle of Human Pharmaceuticals in Lithuania. *Environmental Research, Engineering and Management*, vol. 52, n. 2, , p. 41-47, 2010.

KÜMMERER, K. (Ed.). *Pharmaceuticals in the Environment: Sources, Fate, Effects and Risks*. 2 ed. *Springer*, Berlin Heidelberg, New York, 2004.

KÜMMERER, K. The presence of pharmaceuticals in the environment due to human use – present knowledge and future challenges. *Journal of Environmental Management*, vol. 90, p. 2354–2366, 2009.

LANGMUIR, J. The adsorption of gases on planes of glassmica and platinumium”. *J. Amer. Chem.*, v.40, p.1361, 1918.

LEAL, C. C. A. Avaliação da remoção do corante remazol black b em efluentes textéis utilizando como adsorvente o mesocarpo do coco verde. 2003. 54 p. Dissertação (Mestrado- Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química) - Centro de Tecnologia e Geociências da Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2003.

LEE, J. W.; KIDDER, M.; EVANS, B. R.; PAIK , S.; BUCHANAN III, A. C.; GARTEN, C. T.; BROWN, R. C. Characterization of Biochars Produced from Cornstovers for Soil Amendment. *Environ. Sci. Technol*, v.44, p. 7970–7974, 2010.

LI, L ; *et al.* Surface modification of coconut shell based activated carbon for the improvement of hydrophobic VOC removal. *Journal of hazardous Materials*, vol. 192, p. 683-690, 2011.

LI, W. et al. Effects of Fenton treatment on the properties of effluent organic matter and their relationships with the degradation of pharmaceuticals and personal care products. *Water Research*, vol. 46, p. 403-412, 2012.

LIU, Tonghao, *et al.* Adsorption of methylene blue from aqueous solution by graphene. *Biointerfaces*, vol. 90, p. 197– 203, 2012.

MARTINS, A. F.; DINIZ, J.; STAHL, J. A.; CARDOSO, A. de L. Caracterização dos produtos líquidos e do carvão da pirólise de serragem de eucalipto. *Quim. Nova*, vol. 30, n. 4, p. 873-878, 2007.

Mc CARL, B.A., PEACOCKE, C., CHRISMAN, R., KUNG, C.C., SANDS, R.D. Economics of Biochar Production, Utilization and Greenhouse Gas Offsets. In: Lehmann, J., Oseph, A.S. (Eds.), *Biochar for Environmental Management: Science and Technology*. Earthscan, London, vol. p. 341–358, 2009.

MEDEIROS, L. L. Obtenção de carvão ativado via oxidação química, a partir de resíduos ligno-celulósicos para estocagem de gás natural. Relatório de atividades para o CNPQ. Fevereiro, 2005.

MCLAUGHLIN, J.; COLMAN-SAZARBITORIA, T.; ANDERSON, J. E. Rev . Soc. Tres bioensayos simples para químicos de productos naturales. *Revista de la Sociedad Venezolana.de Química*. Vol. 18, n.4, p. 13-18, 1995.

MIMURA, A. M. S; et al. Atividades Experimentais Simples Envolvendo Adsorção sobre Carvão. *Química Nova na Escola*. vol. 32, n. 1, 2010.

MOHMOOD, I. *et al.* Nanoscale materials and their use in water contaminants removal-a review. *Environ Sci Pollut Res*, v. 20, p. 1239-1260, 2013.

MORALES, M. M. Efeito do biocarvão sobre o comportamento da matéria orgânica e do fósforo em solo degradado. 2010. 75 p. Tese (Doutorado - Faculdade de Ciências Agrônômicas da UNESP) - Universidade Estadual Paulista “Julio de Mesquita Filho”, Botucatu, 2010.

NEVSKAIA, D. M; SANTIANES, A.; MUNOZ, V.; RUIZ, A. G. Interaction of aqueous solutions of phenol with commercial activated carbons: na adsorpption and kinetic study. *Carbon*, vol. 37, p. 1065, 1999.

NIEDERSBERG, C. Ensaio de adsorção com carvão ativado produzido a partir da casca do tungue (aleurites fordii), resíduo do processo de produção de óleo. 2012. 65 p. Dissertação (Mestrado - Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Ambiental) - Universidade de Santa Cruz do Sul – UNISC, RS, Santa Cruz do Sul, 2012.

NOLASCO, F. R. Desenvolvimento de um sistema para avaliação do efeito da aplicação de processos oxidativos avançados no tratamento de efluentes líquidos contendo fenol ou cianeto. 2009. 90. f. Dissertação (Mestrado - Programa de Pós-Graduação em Ciências)- Centro de Energia Nuclear na Agricultura da Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2009.

NUNES, D. L. Preparação de carvão ativado a partir de torta prensada de *Raphanus sativus* L. e utilização para clarificação de soluções. 2009. 117 p. Dissertação (Mestrado - Programa de Pós-Graduação da Faculdade de Farmácia UFMG) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2009.

OH, T.-K.; CHOI, B.; SHINOBI, Y.; CHIKUSHI, J. Effect of pH Conditions on Actual and Apparent Fluoride Adsorption by Biochar in Aqueous Phase. *Water Air Soil Pollut* , vol. 223, p. 3729–3738, 2012.

PINTO, M. V. de S.; SILVA, D. L. da.; SARAIVA, A. C. F. Obtenção e caracterização de carvão ativado de caroço de buriti (*Mauritia flexuosa* L. f.) para a avaliação do processo de adsorção de cobre (II). *Acta Amazônica*, vol. 42, n. 4, p. 75 – 82, 2012.

PORPINO, K. K. P. Biossorção de ferro (II) por casca de caranguejo *Ucides cordatus*. 2009. 85 p. Dissertação (Mestrado - Programa de Pós-Graduação em Química) - Centro de Ciências Exatas e da Natureza da Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2009.

PURCENO, A. D. Síntese de materiais anfifílicos magnéticos para aplicações catalíticas em sistemas bifásicos. 2012. 151 p. Tese (Doutorado em Química) - Departamento de Química da UFMG. Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2012.

REGALBUTO, J. R.; ROBLES, J.; The engineering of Pt/Carbon Catalyst Preparation. *University of Illinois: Chicago*, 2004.

REEVES, J. B, III. Mid-Infrared Spectroscopy of Biochars and Spectral Similarities to Coal and Kerogens: What Are the Implications?. *Applied Spectroscopy*, vol. 66, n. 6, p. 689- 695, 2012.

RESENDE, S. M. Projeto e construção de um filtro destinado ao tratamento de efluentes de pequenas tinturarias utilizando materiais de baixo custo. Dissertação (Mestrado – Programa de Pós-Graduação em Tecnologias para o Desenvolvimento Sustentável) - Universidade Federal de São João Del-Rei, Campus Alto Paraopeba, Ouro Branco, 2013.

RIBEIRO, A. R.; AFONSO, C. M.; CASTRO, P. M. L.; TIRITAN, M. E. Enantioselective biodegradation of pharmaceuticals, alprenolol and propranolol, by an activated sludge inoculum. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, vol. 87, p. 108–114, 2013.

ROCHA, W. D. Carvão ativado a partir de resíduos agrícolas e suas aplicações na adsorção de íons metálicos. 2006. 106 p. Dissertação (Mestrado - Pós-Graduação em Engenharia Mineral) - Departamento de Engenharia de Minas da Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2006.

ROSA, G.A.B. Estudo dos efeitos do fármaco propranolol para *Ceriodaphnia Silvestrii* (Cladocera, crustácea) com ênfase em efeitos nas populações. 2008, 154 p. Dissertação

(Mestrado em Tecnologia Nuclear- Materiais) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares. Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.

SANTOS, E. G.; ALSINA, O. L. S.; SILVA, F. L. H. Desempenho de biomassas na adsorção de hidrocarbonetos leves em efluentes aquosos. *Quim. Nova*, vol. 30, n. 2, p. 327-331, 2007.

SCHNEIDER, E. L. Adsorção de compostos fenólicos sobre carvão ativado. 2008. 93 p. Dissertação (Mestrado - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química)- Centro de Engenharias e Ciências Exatas da Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo, 2008.

SCHETTINO JUNIOR, M. Â. Ativação química do carvão de casca de arroz utilizando NaOH. Dissertação (Mestrado - Programa de Pós-Graduação em Física) - Centro de Ciências Exatas da Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2004.

SCHWANKE, Ronald Olavo. Determinação da difusividade de hidrocarbonetos aromáticos em zeólitas Y por métodos cromatográficos. 2003. 115 páginas. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2003.

SIEBENEICHLER, E. A. Características químicas e físicas de carvão de eucalipto (*Eucalyptus cloeziana*). 2011. 54 f. Dissertação (Mestrado – Programa de Pós-Graduação em solos e nutrição de plantas). Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2011.

SILVA, A. C. B. Carvão ativo: modificação superficial, estudo MIMS de processos de adsorção e destruição de contaminantes orgânicos adsorvidos pelo reagente de fenton. Dissertação (Mestrado - Programa de Pós-Graduação em Química)- Departamento de Química do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 1999.

SIRÉS, I. ; OTURAN, N. ; OTURAN, M. A. Electrochemical degradation of b-blockers. Studies on single and multicomponent synthetic aqueous solutions. *Water Research*, vol. 44, p. 3109–3120, 2010.

SMÍSEK, M; CERNÝ, S. *Active carbon: manufacture, properties and applications*. New York: Elsevier, 1970.

SOARES, J. L. Remoção de corantes têxteis por adsorção em carvão mineral ativado com alto teor de cinzas. 1998. 77 p. Dissertação (Mestrado - Curso de Pós- Graduação em Engenharia Química) - Centro Tecnológico da Universidade Federal, Florianópolis, 1998.

STRELKO, Jr. V.; MALIK; DANISH, J. Characterization and metal sorptive properties of oxidized active carbon. *J.Colloid Interface Sci.*, vol. 250, p. 213, 2002.

SUBTIL, E. L.; et. al. Avaliação do desempenho do sistema UV/ H₂O₂ no tratamento de efluentes provenientes do processo de tratamento térmico de emulsões de água e óleo. *Ambi- Água*, Taubaté, vol.4, n.3, p. 169-180, 2009.

TEIXEIRA, C. P. A. B.; JARDIM, W. de F. Caderno temático: Processos Oxidativos Avançados: Conceitos teóricos. São Paulo: Campinas, UNICAMP, vol.3, 2004.

TEIXEIRA, A.P.C. Desenvolvimento de novos materiais seguros a partir da crisotila para aplicações tecnológicas e ambientais. 2013, 144 p. Tese (Doutorado em Química) - Departamento de Química da Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2013.

TIBURTIUS, E. R. L.; et al. Degradação de BTXS via processos oxidativos avançados. *Quim. Nova*, vol. 28, n. 1, p. 61-64, 2005.

URZEDO, A. P. F. M. de. Degradação de substâncias de relevância ambiental por processos oxidativos e redutivos com monitoramento por espectrometria de massas com ionização electrospray. 2008. Tese (Doutorado em Ciências - Química) - Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2008.

VERSIANI, Luís César Freire. Caracterização das propriedades coagulantes e adsorventes de íons Cd(II) em soluções aquosas apresentadas por biomateriais derivados da *Moringa oleifera*. 2008. 109 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental - Instituto de Ciências Exatas e Biológicas). Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2008.

XU, R.; XIAO, S.; YUAN, J.; ZHAO, A. Adsorption of methyl violet from aqueous solutions by the biochars derived from crop residues. *Bioresource Technology*, vol. 102, p.10293–10298, 2011.

YAO, Y. et al. Adsorption of sulfamethoxazole on biochar and its impact on reclaimed water irrigation. *Journal of Hazardous Materials*, vol. 209 - 210, p. 408–413; 2012.

ZANELLA, O. Sorção de nitrato em carvão ativado tratado com CaCl₂: Estudo de ciclos de sorção/ Regeneração. 2012. 135 p. Dissertação (Mestrado - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química) - Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2012.

ZHOU, J. L.; ZHANG, Z. L.; BANKS, E.; GROVER, D., JIANG, J.Q. *Pharmaceutical residues in wastewater treatment works effluents and their impact on receiving river water*. *Journal of Hazardous Materials*, vol.166, p. 655-661, 2009.

ZWIENER, C.; GREMM, TJ; FRIMMEL, FH. Pharmaceutical residues in the aquatic environment and their significance for drinking water production. In: Kümmerer K (ed) *Pharmaceuticals in the environment. Sources, fate, effects and risks*, 1st edn. *Springer-Verlag*, Heidelberg Berlin, p. 81–89, 2000.